



# Détection et mesure de nanoparticules pour les applications de capteurs en milieu liquide.

Lamia El Fissi

## ► To cite this version:

Lamia El Fissi. Détection et mesure de nanoparticules pour les applications de capteurs en milieu liquide.. Milieux fluides et réactifs. Université de Franche-Comté, 2009. Français. NNT: . tel-01291465

**HAL Id: tel-01291465**

**<https://hal.science/tel-01291465>**

Submitted on 29 Mar 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE

présentée à

L'UFR DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

**GRADE DE DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ  
spécialité Sciences Pour l'Ingénieur**

## **Détection et mesure de nanoparticules pour les applications de capteurs en milieu liquide**

par

**Lamia EL FISSI**

**Soutenue le 11 Décembre 09 devant la commission d'examen :**

**Directeur de thèse  
Co-directeurs**

S. BALLANDRAS  
F. CHÉRIOUX  
J.-M. FRIEDT

Directeur de recherche CNRS, Institut FEMTO-ST, Besançon  
Chargé de Recherche CNRS, Institut FEMTO-ST, Besançon  
Ingénieur de Recherche Sensor, Besançon

**Rapporteurs**

L. FRANCIS  
D. REBIÈRE

Professeur à l'université catholique de Louvain, Louvain  
Professeur à l'université Bordeaux 1, Bordeaux

**Examineurs**

B. DULMET  
G. HEIDER  
F. SARRY

Professeur à l'ENSMM, Besançon  
Président Directeur Général Sensor, Sophia Antipolis  
Maître de Conférences au LPMI, Nancy

---

# Remerciements

Le travail qui est présenté dans ce manuscrit est le fruit de trois années de recherche au sein de l'Institut FEMTO-ST et plus particulièrement département temps-fréquence à Besançon. Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur Bernard Cretin, Monsieur Vincent Laude, Monsieur Bernard Dulmet et Monsieur Michel de Labachellerie, directeurs successifs du laboratoire durant ma thèse pour m'avoir accueilli dans leurs locaux.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur Laurent Francis, Professeur à l'Université catholique de Louvain en Belgique et Monsieur Dominique Rebière, Professeur à l'Université de Bordeaux, qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse et de faire partie de jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Bernard Dulmet, Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Mécanique et des Microtechniques (ENSM) à Besançon et Monsieur Frédéric Sarry, Maître de conférences HDR au Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés (LPMI) à Nancy pour avoir accepté de faire partie du jury et pour avoir examiné ce manuscrit.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Gerhard Heider, Président Directeur Général Sensor à Sophia Antipolis, pour la confiance qu'il m'a accordé en dirigeant ces travaux de recherche, et qui a toujours veillé au bon déroulement de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Sylvain Ballandras, Directeur de recherche CNRS, Institut FEMTO-ST, Monsieur Frédéric Chérioux, Chargé de Recherche CNRS, Institut FEMTO-ST et Monsieur Jean-Michel Friedt, Ingénieur de Recherche Sensor à Besançon pour m'avoir encadré durant ces trois années de thèse. Ils ont su me faire profiter de leurs expériences et connaissances sans lesquelles je n'aurais pu mener de front les différents travaux présentés dans ce manuscrit.

Une thèse ne pourrait se faire sans l'aide d'un grand nombre de personnes. Je tiens à remercier l'ensemble du personnel de FEMTO-ST et plus particulièrement :

Fatiha, Sarah Djaouti (sans vous, partir en mission serait un calvaire), Joëlle pour ta gentillesse et Pierre pour ton soutien et ta bonne humeur.

Je remercie toute l'équipe de la salle blanche, Jean-Claude, Jean-Yves (notre chanteur), Valérie (la gentillesse incarnée), Laurent, Denis (merci pour tes masques), Blandine (j'adore découper mes wafers....), etc. Merci pour votre disponibilité, vos bons conseils et votre bonne humeur.

Merci à mes divers colocataires de bureau plus particulièrement Emilie (S.O.S Emilick holmes), Damien, Florent (d'la s'couse) et Dorian, qui se sont relayés pendant 3 ans pour me supporter.

Merci à tous les thésards, anciens et nouveaux, qui contribuent par leur bonne humeur à l'ambiance agréable que j'ai apprécié pendant trois ans. La liste n'est pas exhaustive : Sofiane et Faten (mes proches), qui m'ont aidée à surmonter les épreuves des deux dernières années de ma thèse (JAZAKOM ALAH KOL KHAYER), mes deux adorables thésardes : Aurélie (Oh le Gros) et Cécile (TOFAHA), merci les filles pour votre soutien moral, je n'oublierai jamais nos soirées filles après notre heure de FITNESS suivie par les inoubliables repas (quiche, gratin, gâteau...) et nos broderies (3 mamies), Bruno, David, Thomas (Dabdoub, akoul), Seb ( UNO), Jonathan (toujours avec nous malgré la distance), Michael (costard.. waw la classe), Sarah (merci pour tout)...C'est aussi grâce à eux que je vais garder un bon souvenir de mon passage à Besançon.

Je ne remercierai jamais assez mes parents sans eux rien n'aurait été possible, mes deux frères, ma grand-mère, ma famille et mes proches. Enfin, merci à ma petite sœur (toujours petite même après 100 ans) Najla (alias bibi) qui m'a aidée, soutenue, encouragée, (supportée?!?!?) durant cette thèse.

---

# Table des matières

<b>1</b>	<b>L'état de l'art des capteurs à détection directe</b>	<b>7</b>
1.1	Historique, définition et classification . . . . .	7
1.2	Méthodes de détection avec marquage . . . . .	9
1.2.1	La fluorescence . . . . .	9
1.2.2	La radioactivité . . . . .	9
1.3	Méthodes de détection sans marquage . . . . .	10
1.3.1	Méthode de détection optique . . . . .	10
1.3.2	Méthode de détection électrochimique . . . . .	11
1.3.3	Méthode de détection mécanique . . . . .	12
1.4	État de l'art des capteurs à ondes acoustiques . . . . .	15
1.4.1	Ondes acoustique de volume . . . . .	15
1.4.2	Ondes élastiques de surface . . . . .	16
1.4.3	Bilan . . . . .	31
<b>2</b>	<b>Modélisation et analyse des capteurs passifs à ondes acoustiques</b>	<b>35</b>
2.1	Introduction . . . . .	35
2.2	Équations régissant la propagation des ondes acoustiques . . . . .	37
2.2.1	Matériaux viscoélastiques anisotropes . . . . .	37
2.2.2	Fonction de Green et conditions aux limites périodiques . . . . .	40
2.2.3	Excitation et Propagation sous un réseau périodique d'électrodes . . . . .	43
2.3	Modélisation des dispositifs à ondes de surface . . . . .	47
2.3.1	Transducteur – excitation et détection d'ondes de Love . . . . .	48
2.3.2	Propagation à l'interface solide-solide (zone sensible) . . . . .	50
2.3.3	Propagation à l'interface solide-fluide . . . . .	51
2.3.4	Modèle de matrice mixte – synthèse des éléments d'analyse . . . . .	52
2.4	Validation expérimentale . . . . .	54
2.5	Conclusion . . . . .	54

<b>3</b>	<b>Réalisation et caractérisation des capteurs à ondes de Love</b>	<b>57</b>
3.1	Introduction . . . . .	57
3.2	Description du dispositif acoustique à ondes de Love . . . . .	57
3.2.1	Structure des capteurs à ondes de Love . . . . .	58
3.2.2	Transducteur interdigité à doigts doubles . . . . .	61
3.3	Réalisation des capteurs à ondes de Love . . . . .	64
3.3.1	Réalisation des transducteurs interdigités . . . . .	64
3.3.2	Dépôt chimique en phase vapeur de la couche guidante ( $\text{SiO}_2$ ) . . . . .	66
3.3.3	Ouverture des points de contact . . . . .	66
3.3.4	Dépôt de la couche sensible . . . . .	66
3.4	Caractérisations électriques des dispositifs acoustiques à ondes de surface . . . . .	68
3.4.1	L'analyseur de réseau . . . . .	68
3.4.2	L'électronique d'interrogation . . . . .	71
3.4.3	Sensibilité à l'effet de masse des dispositifs acoustiques à ondes de surface . . . . .	73
3.4.4	Effets de température . . . . .	75
3.5	Caractérisation acoustique d'une couche mince de polymère . . . . .	77
3.5.1	Évaluation de la concentration du solvant dans la couche de résine . . . . .	78
3.5.2	Paramètres physiques de la couche de résine . . . . .	80
3.6	Conclusion . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Conception et réalisation d'une cellule de mesure en phase liquide</b>	<b>85</b>
4.1	Introduction . . . . .	85
4.2	Transducteurs interdigités en immersion . . . . .	86
4.3	Technologies polymères . . . . .	87
4.3.1	Techniques de structuration directe et technologies SU-8 . . . . .	87
4.3.2	Procédé d'utilisation de la SU-8 . . . . .	89
4.3.3	Caractérisation des dispositifs . . . . .	92
4.3.4	Le polydiméthylsiloxane (PDMS) . . . . .	96
4.3.5	Fabrication de la matrice . . . . .	97
4.3.6	Réalisation et mise en œuvre du capot en PDMS . . . . .	104
4.4	Capots en verre et silicium . . . . .	108
4.4.1	La gravure humide en microtechnologie . . . . .	108
4.4.2	Réalisation de capot en silicium . . . . .	110
4.4.3	Réalisation de capot en quartz . . . . .	113
4.4.4	Assemblage des capots avec les capteurs . . . . .	115
4.4.5	Fonction de transfert capteurs équipés de leur capot . . . . .	120
4.5	Conclusion . . . . .	124

<b>5</b>	<b>Application du système de mesure à la détection de nanoparticules d'or</b>	<b>127</b>
5.1	Introduction . . . . .	127
5.2	Fonctionnalisation de la zone sensible . . . . .	129
5.2.1	Principales méthodes d'immobilisation du biorécepteur . . . . .	129
5.3	Description du banc de mesure . . . . .	131
5.4	Détection de la Streptavidine-or . . . . .	133
5.4.1	Calcul de la masse adsorbée . . . . .	135
5.5	Conclusion . . . . .	137
<b>A</b>	<b>Constantes caractéristiques des matériaux utilisés</b>	<b>143</b>
A.1	Introduction . . . . .	143
A.2	Quartz . . . . .	144
A.3	SiO <sub>2</sub> . . . . .	145
A.4	Or . . . . .	146
<b>B</b>	<b>Analyse tensorielle</b>	<b>147</b>
B.1	Tenseur des contraintes . . . . .	147
B.2	Tenseur des déformations . . . . .	147
B.2.1	Vecteur déplacement . . . . .	147
B.2.2	Déformation . . . . .	148
B.3	Relation entre contraintes et déformations . . . . .	148
B.4	Contraction des tenseurs . . . . .	149
B.5	Analyse électroacoustique . . . . .	149
B.5.1	Propriété piézo-électrique d'un solide . . . . .	149
B.5.2	Induction électrique . . . . .	150
B.6	Calcul d'un paramètre en fonction de la coupe cristalline du substrat . . . . .	150



---

# Remerciements

Le travail qui est présenté dans ce manuscrit est le fruit de trois années de recherche au sein de l'Institut FEMTO-ST et plus particulièrement département temps-fréquence à Besançon. Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur Bernard Cretin, Monsieur Vincent Laude, Monsieur Bernard Dulmet et Monsieur Michel de Labachellerie, directeurs successifs du laboratoire durant ma thèse pour m'avoir accueilli dans leurs locaux.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur Laurent Francis, Professeur à l'Université catholique de Louvain en Belgique et Monsieur Dominique Rebière, Professeur à l'Université de Bordeaux, qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse et de faire partie de jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Bernard Dulmet, Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Mécanique et des Microtechniques (ENSMM) à Besançon et Monsieur Frédéric Sarry, Maître de conférences HDR au Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés (LPMI) à Nancy pour avoir accepté de faire partie du jury et pour avoir examiné ce manuscrit.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Gerhard Heider, Président Directeur Général Sensor à Sophia Antipolis, pour la confiance qu'il m'a accordé en dirigeant ces travaux de recherche, et qui a toujours veillé au bon déroulement de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Sylvain Ballandras, Directeur de recherche CNRS, Institut FEMTO-ST, Monsieur Frédéric Chérioux, Chargé de Recherche CNRS, Institut FEMTO-ST et Monsieur Jean-Michel Friedt, Ingénieur de Recherche Sensor à Besançon pour m'avoir encadré durant ces trois années de thèse. Ils ont su me faire profiter de leurs expériences et connaissances sans lesquelles je n'aurais pu mener de front les différents travaux présentés dans ce manuscrit.



Une thèse ne pourrait se faire sans l'aide d'un grand nombre de personnes. Je tiens à remercier l'ensemble du personnel de FEMTO-ST et plus particulièrement :

Fatiha, Sarah Djaouti (sans vous, partir en mission serait un calvaire), Joëlle pour ta gentillesse et Pierre pour ton soutien et ta bonne humeur.

Je remercie toute l'équipe de la salle blanche, Jean-Claude, Jean-Yves (notre chanteur), Valérie (la gentillesse incarnée), Laurent, Denis (merci pour tes masques), Blandine (j'adore découper mes wafers....), etc. Merci pour votre disponibilité, vos bons conseils et votre bonne humeur.

Merci à mes divers colocataires de bureau plus particulièrement Emilie (S.O.S Emilick holmes), Damien, Florent (d'la s'couse) et Dorian, qui se sont relayés pendant 3 ans pour me supporter.

Merci à tous les thésards, anciens et nouveaux, qui contribuent par leur bonne humeur à l'ambiance agréable que j'ai apprécié pendant trois ans. La liste n'est pas exhaustive : Sofiane et Faten (mes proches), qui m'ont aidée à surmonter les épreuves des deux dernières années de ma thèse (JAZAKOM ALAH KOL KHAYER), mes deux adorables thésardes : Aurélie (Oh le Gros) et Cécile (TOFAHA), merci les filles pour votre soutien moral, je n'oublierai jamais nos soirées filles après notre heure de FITNESS suivie par les inoubliables repas (quiche, gratin, gâteau...) et nos broderies (3 mamies), Bruno, David, Thomas (Dabdoub, akoul), Seb ( UNO), Jonathan (toujours avec nous malgré la distance), Michael (costard.. waw la classe), Sarah (merci pour tout)...C'est aussi grâce à eux que je vais garder un bon souvenir de mon passage à Besançon.

Je ne remercierai jamais assez mes parents sans eux rien n'aurait été possible, mes deux frères, ma grand-mère, ma famille et mes proches. Enfin, merci à ma petite sœur (toujours petite même après 100 ans) Najla (alias bibi) qui m'a aidée, soutenue, encouragée, (supportée?!?!?) durant cette thèse.

---

# Introduction

La détection des nanoparticules telles que les nanoparticules métalliques, les nanoparticules d'oxydes et les nanotubes de carbones est un enjeu de plus en plus important dans le cadre de l'étude de la toxicité potentielle de ces additifs (environnemental [1], médical [2], sécurité alimentaire [3], etc. . .). Les outils de détection « classiques » sont encombrants, onéreux à l'achat, mais ont surtout un temps d'analyse souvent long, de quelques heures à quelques jours. Or les enjeux économiques et sanitaires nécessitent de réduire ces délais à quelques minutes tout en disposant d'une portabilité et d'un coût réduit des dispositifs. Le domaine des capteurs à ondes acoustiques gravimétriques, et plus particulièrement des ondes de Love, n'a cessé de se développer depuis la première balance à quartz développée par Sauerbrey en 1959. Ce type de capteurs présente des potentialités intéressantes pour répondre à ces exigences.

Les dispositifs à ondes de Love utilisent l'effet piézoélectrique pour exciter et détecter des ondes acoustiques via des transducteurs interdigités qui jouent le rôle d'émetteur et de récepteur. Ils se différencient des autres dispositifs par la présence sur le substrat d'une couche mince et rigide appelée couche guidante. Le confinement de l'énergie acoustique dans cette couche dont l'épaisseur est optimisée permet d'atteindre un haut niveau de sensibilité. De plus, la polarisation transverse horizontale de l'onde autorise une utilisation en milieu liquide.

L'utilisation des dispositifs à ondes de Love en tant que capteur (bio)chimique s'obtient par le dépôt sur le chemin acoustique de l'onde d'une couche sensible choisie pour ses affinités particulières avec les espèces à détecter. L'adsorption de ces dernières dans la couche sensible produit alors une perturbation de l'onde acoustique (vitesse de phase, atténuation).

Ce mémoire présente les travaux de recherche concernant les dispositifs acoustiques à ondes de surface de Love dans le but de réaliser un capteur chimique dédié à la détection des nanoparticules en milieu liquide.

Le chapitre I replace l'étude des dispositifs à ondes de Love dans l'évolution des capteurs à ondes acoustiques. Le principe général de la détection chimique à l'aide

de tels capteurs est d'abord présenté. Nous donnons ensuite un état de l'art du développement de ces dispositifs depuis les balances à quartz jusqu'aux capteurs à ondes de Love. Le principe de fonctionnement, les applications ainsi que les facteurs qui peuvent influencer la sensibilité de chaque type de dispositif sont décrits. Une synthèse bibliographique des études menées plus particulièrement sur les dispositifs à ondes de Love termine ce chapitre. Elle met en évidence les propriétés particulières de ce type de dispositif, ainsi que les applications envisageables.

Le chapitre II s'attache plus particulièrement à la modélisation et l'analyse des capteurs passifs à ondes acoustiques. Notre étude théorique se décompose en deux étapes. Dans un premier temps, nous exprimons les équations de propagation électriques et mécaniques dans le volume de chaque matériau constituant notre dispositif. Puis nous présentons notre modèle physico-mathématique utilisé pour la simulation des composants à ondes de surface et nous proposons une analyse plus fine fondée sur la combinaison d'éléments finis et d'éléments de frontière pour optimiser le fonctionnement des capteurs à ondes élastiques guidées fonctionnant en milieux liquides.

Les chapitre III et IV sont consacrés à la réalisation et la caractérisation d'un système de mesure fluide à base de capteurs à ondes de Love. Dans le chapitre III, nous présentons les dispositifs réalisés ainsi que leur caractérisation. Nous commençons par exposer les procédés technologiques utilisés pour la réalisation de dispositifs à ondes de Love. Puis nous présentons les caractérisations électriques de tels dispositifs. Enfin, nous caractérisons les dispositifs à ondes de Love vis-à-vis de la température qui peuvent perturber notablement la réponse des capteurs lors des tests expérimentaux et restreindre les qualités de la mesure.

Le chapitre V présente les techniques de fabrication utilisées au cours de nos travaux pour la réalisation de notre système d'encapsulation à l'aide de deux technologies, respectivement à la base de polymères et de silicium ou verre en vue de la production parallèle à l'échelle d'une plaquette de 4 pouces. Nous étudions par la suite l'influence de l'ajout de ce système d'encapsulation sur le capteur à ondes de Love.

L'application des dispositifs à ondes de Love à la détection des nanoparticules en milieu liquide fait l'objet du chapitre VI. Notre étude s'est concentrée à la détection des nanoparticules d'or dans de l'eau déionisée. La cellule de test, le choix et la préparation de la couche sensible sont d'abord présentés. Nous détaillerons dans un premier temps les étapes de préparation du système de mesure à savoir le nettoyage et la fonctionnalisation de la zone sensible, et ensuite la détection des nanoparticules d'or. Les résultats obtenus sont analysés et permettent de conclure sur la faisabilité et

---

l'intérêt de l'utilisation des dispositifs à ondes de Love pour effectuer des détections (bio)chimiques des nanoparticules d'or en milieu liquide.



---

## Chapitre 1

# L'état de l'art des capteurs à détection directe

### 1.1 Historique, définition et classification

Les instruments classiques d'analyse pour la détection d'une espèce (bio)chimique sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en oeuvre. De plus, les phases de préparation des échantillons, d'incubation et d'exploitation des résultats augmentent souvent très fortement la durée totale d'analyse. Depuis une trentaine d'années, ces instruments classiques sont soumis à la concurrence des capteurs biochimiques appelés plus couramment biocapteurs à détection directe. Ceux-ci sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant le signal (bio)chimique en un signal électrique facilement exploitable.

L'histoire des capteurs (bio)chimiques débute en 1960 suite aux premiers travaux réalisés par Clark et Lyon pour la détection du glucose [4]. Ces études ont été approfondies vers 1967 suite à la naissance du premier biocapteur réalisé par Updike et Hicks [5]. Depuis ces études, un effort de recherche considérable a été produit et plus particulièrement ces dernières années dans le domaine des biocapteurs en raison de leurs nombreuses applications potentielles dans les domaines médical, agro-alimentaire, ou du contrôle de l'environnement. Dans ce dernier cas, les biocapteurs sont considérés comme une solution alternative particulièrement intéressante aux techniques analytiques traditionnelles telles que la chromatographie ou la spectrométrie. De plus, leur petite taille, leur facilité d'utilisation ou encore la possibilité qu'ils offrent de réaliser des mesures sur site en font des outils particulièrement intéressants.

Avant d'aller plus loin il semble nécessaire de poser la question clé : Qu'est ce qu'un

capteur (bio)chimique ?

Dans la littérature, les capteurs (bio)chimiques sont des dispositifs souvent simples et compacts, transformant le signal (bio)chimique en un signal électrique facilement exploitable. Ils sont pour la plupart issus des techniques de la microélectronique. Ils sont en général constitués d'une partie sélective (couche sensible), et d'un système transduction transformant en signal électrique les modifications physico-chimiques induites par les interactions se produisant dans la couche sensible. Ils disposent aussi d'un environnement d'exploitation qui permet notamment le traitement électrique des signaux. La figure (1.1) illustre le principe conceptuel d'un capteur (bio)chimique.

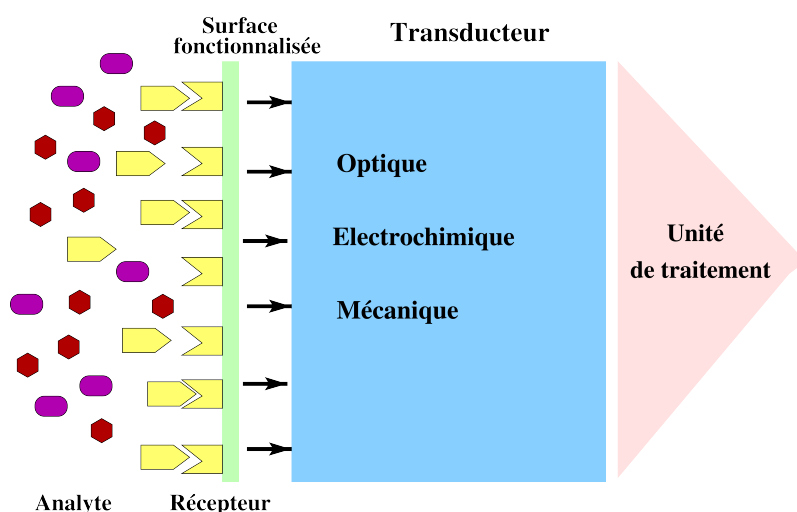


FIGURE 1.1 – Principe de fonctionnement des biocapteurs

Comme illustré précédemment, trois principaux éléments composent un capteur (bio)chimique : une couche sensible, un transducteur et une unité de traitement. La couche sensible contient un récepteur (chimique ou biologique), qui reconnaît l'espèce biologique ou chimique souhaitée et qui est localisé sur le transducteur. Ce dernier assure la conversion de la réponse en un phénomène physique. Au plus haut niveau, l'unité de traitement permet l'interprétation analytique du phénomène physique traduit sous forme de signal électrique par le transducteur. Ce niveau contient souvent des étapes d'amplification et d'affichage, de manière appropriée et interprétable par l'utilisateur.

La séparation en trois niveaux permet d'établir des classifications des capteurs (bio)chimiques, selon le type des récepteurs, les transducteurs et le mode de traitement du signal de sortie. Seule la classification des (bio)capteurs selon le type de transducteurs sera abordée dans ce manuscrit.

Le transducteur est l'élément permettant la conversion de la reconnaissance biochim-

ique en un signal physique généralement électrique. La transduction peut être faite selon de nombreux schémas. Cependant, trois grandes classes de transducteurs sont plus communément utilisées : 1) optiques, 2) électrochimiques, 3) mécaniques. D'autres catégories telles que la détection magnétique ou thermique sont possibles mais leur utilisation est moins commune. Il est aussi important de noter que parmi les techniques de transduction, il est souvent nécessaire que les molécules biologiques soient marquées. Par marquage, nous entendons le fait que l'analyte contient une étiquette permettant de détecter sa présence.

## 1.2 Méthodes de détection avec marquage

### 1.2.1 La fluorescence

La détection par fluorescence est le mode le plus utilisé dans les systèmes miniaturisés. Son principe est fondé sur le marquage des molécules cibles par des traceurs fluorescents ou par l'intermédiaire d'une molécule révélatrice (méthode sandwich) [6, 7, 8]. Les traceurs sont des molécules qui absorbent de l'énergie lumineuse dans une gamme de longueur d'onde donnée (excitation) et la restituent en partie sous forme de lumière fluorescente (émission). Ces molécules sont donc caractérisées par la longueur d'onde des faisceaux lumineux d'excitation et d'émission.

### 1.2.2 La radioactivité

Traditionnellement, le marquage des cibles par des isotopes radioactifs ( $^{125}\text{I}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^3\text{H}$ ) permet d'avoir la meilleure sensibilité de détection. La radioactivité a été utilisée par plusieurs groupes de recherche, essentiellement dans des analyses d'activités enzymatiques [8, 9]. Ce mode de détection se révèle peu intéressant dans les systèmes de puces. En effet, si des écrans photostimulables et des systèmes de lecture adaptés (phosphorImager) ont été longtemps utilisés pour des lectures semi-quantitatives sur membranes, la diminution de la taille des membranes mises en oeuvre à cette fin ainsi que l'augmentation de la densité des biomolécules fixées a montré les limites de ces systèmes, à cause de leur faible résolution (de l'ordre de  $100\ \mu\text{m}$ ).

Le marquage des analytes présente l'avantage d'une transduction hautement sensible. Des systèmes permettent même d'atteindre, ou du moins approcher, la détection de la molécule unique, dans le cas de transduction par fluorescence, notamment grâce aux progrès de l'optique [10]. Néanmoins, au-delà du coût d'expérience augmenté par le besoin de marquage, le marquage des biomolécules modifie la molécule



qui n'est plus la molécule native, ce qui peut affecter la qualité de la reconnaissance avec les biorécepteurs et ainsi, la spécificité. A cela s'ajoute les problèmes par rapport à de la radioactivité qui se résument dans les limites d'utilisation de certains isotopes, les risques de contamination et surtout les processus d'élimination des déchets.

### **1.3 Méthodes de détection sans marquage**

Il semble évident que les méthodes de transduction ne nécessitant pas de marquage sont plus universelles et plus rapidement applicables dans une large gamme d'applications. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à de telles méthodes. Les transducteurs optiques seront d'abord présentés, ensuite les transducteurs électrochimiques seront décrits et enfin les électromécaniques, avec un intérêt particulier pour les transducteurs piézoélectriques.

#### **1.3.1 Méthode de détection optique**

La connaissance avancée de l'optique et des outils associés a favorisé l'utilisation de cette transduction pour les biocapteurs. Depuis la première réalisation en 1975 de capteurs chimiques pour la mesure de la concentration de dioxyde de carbone et de dioxygène par des variations de spectre d'absorption [11], une large variété de méthodes de transduction optiques a été utilisée pour les capteurs chimiques mais aussi les biocapteurs. Les techniques de transduction sans marquage concernent essentiellement l'ellipsométrie, l'interférométrie, la spectroscopie par diffraction ou par des miroirs résonants ou la résonance plasmonique de surface, par exemple [12, 13]. Grâce à ces méthodes de transduction, une reconnaissance biologique est déterminée par variation d'indice de réfraction, par des propriétés d'absorbance des analytes ou par des changements opto-chimiques de la zone de transduction. La résonance plasmonique de surface est la plus utilisée et la plus appropriée aux biocapteurs, compte tenu de sa haute sensibilité. Le potentiel de la résonance plasmonique de surface (SPR) pour la caractérisation des variations de propriétés de couches minces et le suivi d'évènements à l'interface de métaux a été reconnu à la fin des années 70. Depuis que l'utilisation de la SPR pour la détection de gaz et de biomolécules a été démontrée par Nylander et Liedberg en 1982 [14], l'intérêt pour cette méthode de transduction n'a cessé de croître, l'accent étant mis sur la détection de biomolécules. C'est grâce aux progrès ainsi réalisés que la SPR a démontré un intérêt comme méthode de transduction notamment lors du couplage avec des biorécepteurs d'affinité, permettant une analyse quantitative, parallèle, temps-réel et sans marquage de l'in-

teraction biologique. Cependant, ce type de capteurs reste souvent couteux, non jetable et difficilement transportable. De plus, ils sont perturbés par la lumière naturelle et nécessitent donc un environnement spécifique.

### 1.3.2 Méthode de détection électrochimique

Les capteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Nous pouvons les classer selon leur mode de transduction : potentiométrique, ampérométrique ou impédimétrique [15, 16]. Les capteurs impédancemétriques sont surtout fondés sur la mesure de la conductivité ou de la capacité entre deux électrodes interdigitées. La conductivité d'une solution peut être mesurée car celle-ci dépend de la concentration en ions. Il est aussi possible de mesurer une conductivité de surface entre électrodes en ayant déposé une couche sensible à la surface des électrodes. Lorsque l'espèce à détecter a été piégée par la couche sensible, l'impédance électrique de cette couche s'en trouve modifiée.

Les capteurs ampérométriques mesurent le courant issu de l'électrolyse d'une espèce électro-active en analysant les variations du courant autour d'un potentiel donné [17]. Le courant est directement relié à la concentration des espèces électro-actives dans la solution ou à leur vitesse de production. Les réactions choisies sont souvent telles que les courants mesurés dépendent de la concentration des espèces à analyser, des propriétés des matériaux, de la géométrie des électrodes et des mécanismes de transport des espèces en solution (migration, convection, diffusion) [18]. L'ampérométrie est le mode le plus utilisé pour les biocapteurs enzymatiques. La majorité des dispositifs commercialisés [19] sont des électrodes ampérométriques. Ces capteurs ont une sensibilité très remarquable ( $S=110 \pm 20 \text{ } \mu\text{A}/\text{mM}/\text{cm}^2$ ) [20] pour une gamme de détection relativement large de concentration en substrat (0,05-0,8 mM).

Les plus populaires et les plus anciens des capteurs potentiométriques sont les électrodes ionosensibles (EIS) [21, 22]. Elles mesurent la différence de potentiel entre deux électrodes qui se développe à travers une membrane sensible. Ce potentiel est proportionnel à la concentration de l'espèce à détecter. Ces EIS balayent un grand domaine d'applications avec une large gamme de détection. Néanmoins, elles sont fragiles, peu intégrables, relativement chères et ont besoin d'une maintenance régulière. Un autre capteur potentiométrique, les ChemFETs (Chemical Field Effect Transistor) à base de transistor MOS avec une grille métallique isolée a été proposé par P.Bergveld dans les années 70 [23]. Ce type de capteur remporte un grand succès dans diverses applications comme la biologie avec les BioFETs (biological FET), les ImmunoFETs, les EnFETs (Enzyme FET) [24], ou encore pour la détection des ions

avec les ISFETs [25]. Le principe de détection est fondé sur la variation du potentiel grille source ( $V_{gs}$ ) pour un courant drain source ( $I_{ds}$ ) donné. Ce potentiel ( $V_{gs}$ ) varie en fonction de la concentration de l'espèce à détecter grâce à la couche sensible déposée sur la grille du transistor.

### 1.3.3 Méthode de détection mécanique

Avec le développement des microsystèmes, de nombreuses investigations sont apparues récemment, notamment pour les détecteurs mécaniques. En effet, avec la réduction en taille, la sensibilité de ces capteurs s'est nettement améliorée, car le rapport surface/volume augmentant, les phénomènes situés en surface ont tendance à devenir prépondérants.

Les méthodes de transduction mécanique sont principalement fondées sur la génération et la détection d'ondes mécaniques (élastiques) ou acoustiques. Comme une onde acoustique se propage au travers ou à la surface d'un matériau, un changement de propriétés élastiques au niveau de la zone de propagation affecte sa vitesse et son amplitude. Les variations de la vitesse de l'onde, induites par une augmentation ou une diminution de masse typiquement, peuvent être suivies par la mesure de spectres en fréquence et corrélées à l'information correspondant à la reconnaissance (bio)chimique recherchée.

La plupart des transducteurs à ondes acoustiques utilisent un matériau piézoélectrique pour la génération et la propagation de telles ondes. Depuis la découverte de la piézoélectricité par les frères Curie en 1880 au sein du laboratoire de Minéralogie de Charles Friedel à la Sorbonne [26], l'intérêt pour ce phénomène physique n'a cessé de croître. Un des avantages principaux de la piézoélectricité provient de la réversibilité du phénomène. En effet, l'effet direct traduit la génération de charges électriques lors de l'application d'une contrainte au matériau alors que l'effet inverse concerne la déformation mécanique du matériau lorsqu'un champ électrique y est imposé. Ainsi, les transducteurs mécaniques piézoélectriques se réfèrent à la génération d'un champ électrique oscillant pour créer l'onde élastique, déformant le matériau, et dont la propagation est mesurée par la conversion des charges générées, dues à la déformation, en un champ électrique.

Plusieurs types de matériaux piézoélectriques peuvent être utilisés pour les transducteurs à onde élastiques. Parmi eux, les plus communs sont le quartz, le tantalate de lithium ( $\text{LiTaO}_3$ ) et le zirconate titanate de plomb (PZT). Le choix du matériau piézoélectrique dépend essentiellement, en plus de la vitesse de propagation des ondes, de sa dépendance en température, de la direction de l'onde générée, en se fondant sur des constantes fondamentales propres au matériau.

• Le coefficient de couplage électromécanique (  $K_s^2$  ) : ce coefficient traduit l'efficacité de conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et vice versa. Caractérisant les matériaux piézoélectriques, il peut être mesuré en s'appuyant sur la forme approchée :

$$K_s^2 = \frac{(V_0 - V_m)}{V_0} \quad (1.1)$$

avec  $V_0$  et  $V_m$  respectivement les vitesses des ondes élastiques de surface mesurées sur une surface libre et sur une surface métallisée.

Nota bene, on a toujours  $V_0 > V_m$  la métallisation donnant lieu à une charge élastique dont l'effet est similaire à la charge mécanique dans la mesure des propriétés piézoélectriques du matériau.

• Le coefficient de température fréquence (CTF) : qui traduit la dérive de la fréquence sous l'effet de la température.

Matériau (désignation et coupe)	Vitesse de propagation (m/s)	Coefficient de couplage $K_s^2$ (%)	CTF (ppm/°C)
Quartz ST (YX1)42.75	3160	0.12	0
Quartz (YXw1t)/-17/-36/17.4	3480	0.15	0
Quartz STW (YX1t)/36/90	5091	0.11	0
Niobate de lithium (YX1)/128	3980	5.4	75
Niobate de lithium (YZ)/128	3487	4.8	95
Tantalate de lithium (XY1)/112	3300	0.92	20
Tantalate de lithium (XYwt)/45/90	3350	0.75	0

TABLE 1.1 – Coefficients  $K_s^2$  et CTF pour quelques matériaux piézoélectriques

Le choix au premier ordre, d'un matériau piézoélectrique pour une application donnée est donc régit par ces deux coefficients pour un grand nombre d'applications. Par exemple, le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) est choisi pour son coefficient de couplage électromécanique élevé, en revanche sa fréquence est très instable sous l'effet de la température, et pour cela il est dédié aux applications dans les systèmes à

large bande passante. En revanche le quartz, par exemple, possède un coefficient du couplage électromécanique faible et une excellente stabilité sous l'effet de la température, ce qui lui permet d'intégrer les systèmes à bande passante étroite (résonateurs, capteurs, filtre bande étroite).

Les transducteurs à ondes élastiques sont classés selon le mode de propagation de l'onde au travers ou en surface du matériau piézoélectrique. Si les ondes se propagent dans le substrat, elles sont appelées ondes de volume. Les transducteurs les plus communs utilisant ce principe de fonctionnement sont les transducteurs à ondes de plaque de cisaillement (shear-horizontal acoustic plate mode (SH-APM)) et les résonateurs à mode de cisaillement d'épaisseur (thickness shear mode (TSM)). Si au contraire, les ondes se propagent en surface du matériau, ce sont des ondes de surface. Les transducteurs couramment utilisés sont les résonateurs à ondes élastiques de surface (SAW) et les ondes acoustiques de surface à cisaillement horizontal (SH-SAW) ou ondes de surface transverses.

Tous les transducteurs à ondes élastiques sont susceptibles de fonctionner dans le vide ou dans un environnement gazeux. En revanche, seule une partie d'entre eux peut être utilisée en milieux liquides. Notre intérêt se portant sur des capteurs susceptibles de fonctionner dans un environnement microfluidique, nous nous attarderons plus particulièrement sur les capteurs à ondes acoustiques compatibles avec les milieux liquides [27]. Les travaux de Kovacs en 1992 [28] portant sur la comparaison des sensibilités des différentes technologies de capteurs à ondes acoustiques en milieux liquides ont démontré la sensibilité gravimétrique supérieure des capteurs à ondes de Love comparativement aux dispositifs à modes de plaque et à ondes acoustiques de volume. Notre équipe travaillant sur les capteurs à ondes de Love, ce type particulier de dispositif sera développé plus largement [27].

Les cas présentés précédemment montrent la variété des méthodes de détection sans marquage et le potentiel de ces techniques. Il est cependant important de noter que la méthode de détection mécanique est une méthode de transduction de référence comme la méthode de détection optique. Ces deux techniques sont souvent jugées concurrentes, alors qu'elles donnent accès à des informations de natures différentes et plutôt complémentaires. Il semble donc plus judicieux d'essayer de les combiner pour en discriminer les paramètres redondants et fournir ainsi une caractérisation complète et dissociée des modifications interfaciales induites par adsorption (masse, viscosité, permittivité diélectrique effective). Nous trouvons dans la littérature des exemples intéressants de telles exploitations croisées [29, 30, 31, 32] montrant la pertinence et l'efficacité de l'approche.

## 1.4 État de l'art des capteurs à ondes acoustiques

### 1.4.1 Ondes acoustique de volume

Plusieurs parties ont été extraites de [27] pour la rédaction de l'état de l'art.

#### 1.4.1.1 Résonateurs à ondes de cisaillement d'épaisseur

Historiquement, les premiers capteurs à ondes acoustiques à avoir vu le jour sont les capteurs à ondes acoustiques de volume (BAW, pour Bulk Acoustic Waves). Leur première apparition dans la littérature scientifique remonte à 1959, dans un premier temps grâce aux travaux de Sauerbrey [33], puis ceux de King en 1964 [34]. Un capteur BAW est généralement constitué d'un substrat piézoélectrique de forme circulaire, muni d'électrodes sur chacune de ses faces. L'application d'un signal électrique alternatif aux bornes de ces électrodes permet, sous réserve d'une coupe cristallographique du substrat approprié, la génération d'une onde acoustique. L'onde acoustique générée peut être une onde longitudinale (de compression), ou transverse, ce dernier type d'onde étant en général majoritairement utilisé pour les applications capteurs [35, 36, 37].

Ces dispositifs sont connus également sous le nom de microbalances à quartz (QCM, pour Quartz Crystal Microbalance). La polarisation transverse de l'onde leur permet de fonctionner en milieux liquides. Ce type de capteur présente l'avantage d'être peu coûteux à fabriquer en raison de sa simplicité, notamment au niveau des électrodes dont les dimensions sont importantes. Sa principale limitation vient de sa sensibilité à l'effet de masse qui est théoriquement la plus faible au sein des capteurs à ondes acoustiques, elle est définie par [38] :

$$S_m = -\frac{2}{\rho\lambda} = -\frac{1}{\rho d} \quad (1.2)$$

$\rho$  représente la masse volumique du matériau,  $\lambda$  la longueur d'onde acoustique et  $d$  l'épaisseur de la membrane.

La sensibilité généralement constatée est de  $-15 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  pour une microbalance fonctionnant à 10 MHz. Cette faible sensibilité est due à sa structure spatiale qui impose une répartition de l'énergie acoustique dans tout le volume du substrat, conduisant à une faible densité d'énergie en surface et donc une sensibilité plus faible aux perturbations de surface. La sensibilité d'un résonateur à ondes de cisaillement d'épaisseur (TSM) est liée à sa fréquence de fonctionnement, qui est inversement proportionnelle à l'épaisseur du substrat. La limite de sensibilité est donc fixée par

l'épaisseur du substrat piézoélectrique, qui doit être suffisamment épais pour des questions de robustesse et de contraintes technologiques de fabrication. En dépit d'une sensibilité à l'effet de masse faible, comparativement aux capteurs à ondes de surface, les TSM offrent un potentiel intéressant pour la mesure de viscosité en raison de leur polarisation transverse horizontale que l'on peut caractériser à plusieurs fréquences [39].

Dans le domaine de l'analyse biologique, la microbalance à quartz a été utilisée au cours de ces dernières années dans de nombreux travaux de recherches comme outil de caractérisation de l'interaction entre biomolécules [40, 35]. Ainsi, cette méthode a été utilisée dans un grand nombre de travaux portant sur les phénomènes d'hybridation de l'ADN.

#### **1.4.2 Ondes élastiques de surface**

Les techniques de la microélectronique et la réalisation de transducteurs interdigités (IDT, pour Inter Digital Transducer) ont permis la fabrication de dispositifs à ondes acoustiques de surface. Dans ce type de dispositifs, l'énergie acoustique n'est plus répartie dans le volume du substrat mais concentrée en surface, généralement dans une épaisseur de quelques longueurs d'onde. Cette particularité rend ces dispositifs beaucoup plus sensibles aux perturbations de surface et en fait donc un bon candidat pour le développement de capteurs. Il existe plusieurs types d'ondes pouvant être générées à partir d'IDTs déposés sur un substrat piézoélectrique, nous nous limiterons cependant aux ondes les plus utilisées dans la littérature pour les applications fluidiques :

1. Ondes de Rayleigh
2. Modes de plaques
3. Ondes de Love

##### **1.4.2.1 Ondes de Rayleigh**

Grâce aux travaux menés par White et Voltmer [41] sur les transducteurs interdigités sont apparus les premiers dispositifs piézoélectriques à ondes de surface (SAW, pour Surface Acoustic Wave). L'onde générée est le plus généralement une onde de Rayleigh, dont le nom est associé à Lord Rayleigh qui découvrit ce type d'ondes en 1887. Celle-ci possède à la fois une composante longitudinale et une composante transverse verticale déphasée de  $\pi/2$  comme illustré sur la figure 1.2. Cette particularité entraîne un couplage important entre le déplacement mécanique et le

milieu directement en contact avec la surface, pour peu que le rapport d'impédances acoustiques entre les deux milieux le permette.

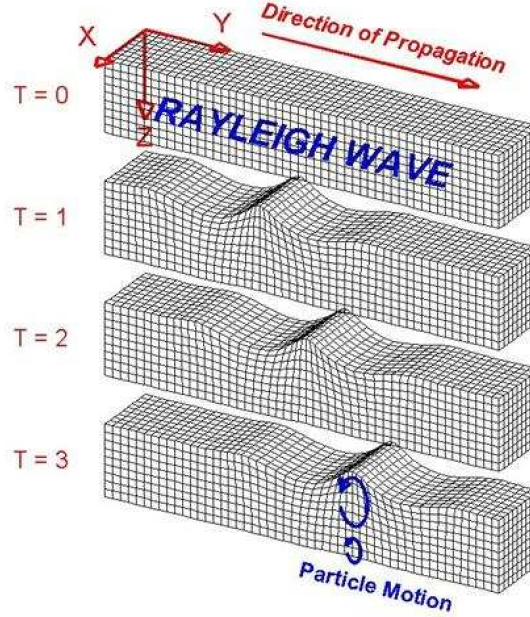


FIGURE 1.2 – Onde de Rayleigh - Extrait de : [42]

L'énergie acoustique est concentrée en surface, dans une épaisseur de deux longueurs d'onde, la conséquence étant une sensibilité très grande aux perturbations de surface. Cette sensibilité est définie par la relation [43] :

$$S_m = -K(\sigma) \frac{2}{\rho\lambda} \quad (1.3)$$

$\rho$  représente la masse volumique du substrat,  $\lambda$  la longueur d'onde de l'onde de Rayleigh et  $K(\sigma)$  est une constante qui dépend du coefficient de Poisson du substrat. Cette constante est comprise entre 1 et 2 pour la plupart des solides isotropes. Le fait de diminuer la longueur d'onde  $\lambda$ , ce qui revient à diminuer la période spatiale des peignes interdigités, conduit à une meilleure sensibilité mais augmente également la fréquence de résonance du capteur. La sensibilité mesurée va de  $-130 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  pour une microbalance fonctionnant à 97 MHz [44], à  $-450 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  pour une fréquence de fonctionnement à 200 MHz [45].

La première application de cette technologie pour un capteur chimique est attribuée à Wohltjen et Dessy, pour des travaux parus en 1979 [46]. Ils utilisent alors une géométrie de type ligne à retard, constituée de deux IDTs séparés par un chemin de propagation. Le quartz et le Niobate de Lithium sont utilisés comme matériaux pour le substrat piézoélectrique. La géométrie des transducteurs interdigités adoptée



pour ces travaux conduit à une fréquence de fonctionnement des capteurs voisine de 34 MHz. Les travaux présentés montrent une application à la chromatographie en phase gazeuse, avec des capteurs à ondes de surface nus ou bien recouverts d'une couche sensible. La détection d'hexane et de dodécane est réalisée avec succès par des mesures de variation de fréquence, pour des concentrations cependant importantes (entre 0,1 et 1 % en masse). La détermination des températures de transition vitreuse de polymères déposés en films sur le capteur est également décrite.

La manipulation acoustique de liquide par ondes de Rayleigh est apparue au début des années 1990. Les premiers travaux de Kurosawa et. al. portaient sur l'atomisation de liquide par ondes acoustiques [47, 48, 49]. A la fin des années 1990, Shiokawa et. al. [50] réalisent un premier dispositif de déplacement de liquide. L'objectif visé par ce dispositif était la micromanipulation d'objets (déplacer une petite bille métallique déposée sur une goutte) et non une application microfluidique.

La principale limitation des capteurs utilisant les ondes de Rayleigh concerne leur utilisation en milieux liquides. En effet, l'onde de Rayleigh est caractérisée par une forte composante de déplacement vertical, ce qui en milieu liquide conduit à une large perte d'énergie acoustique sous forme d'ondes évanescentes dans le liquide. Les pertes importantes limitent l'utilisation des capteurs à ondes de Rayleigh aux liquides très peu visqueux. Ils seront donc mis de côté durant le reste de ce manuscrit car peu adaptés à l'application visée.

#### 1.4.2.2 Les modes de plaques

Les capteurs à modes de plaque (APM, pour Acoustic Plate Mode) utilisent généralement une onde de polarisation transverse horizontale (SH, pour Shear Horizontal) et ont été développés en partie pour répondre aux contraintes amenées par les environnements liquides. Ce sont par définition des capteurs à ondes de volume, car les déformations s'y effectuent dans l'ensemble du substrat. Ils utilisent cependant des transducteurs interdigités semblables à ceux d'un dispositif à ondes de surface. Le substrat piézoélectrique agit ici comme un guide d'onde dans lequel l'énergie acoustique se répartit entre les faces inférieures et supérieures, entraînant des déplacements mécaniques sur les deux faces du substrat. La polarisation transverse permet un fonctionnement en milieux liquides si ce dernier n'est pas trop visqueux, et les modes de plaques transverses (SH-APM) offrent l'avantage d'être sensibles aux perturbations sur les deux faces. Il est donc possible de ne recouvrir que la face opposée à celle comportant les transducteurs interdigités de manière à s'affranchir de court-circuits dans le cas de liquides conducteurs.

La fréquence de résonance de ce type de capteur est généralement comprise entre 100 et 200 MHz.

La sensibilité de ces capteurs est définie par [51] :

$$S_m = -\frac{1}{K\rho d} \quad (1.4)$$

$\rho$  représente la masse volumique du substrat,  $d$  l'épaisseur du substrat et  $K$  est une constante qui dépend de l'ordre du mode excité :  $K$  vaut 2 pour le mode d'ordre 0 et 1 pour tous les autres modes.

Tout comme les résonateurs à ondes de cisaillement d'épaisseur (TSM), les modes de plaques transverses (SH-APM) souffrent d'une sensibilité à l'effet de masse inférieur aux ondes de Love en raison de leur densité d'énergie comparativement plus faible en surface si la plaque présente une épaisseur inférieure à la longueur d'onde. Leur sensibilité est là encore dépendante de l'épaisseur du substrat, qui doit être suffisamment épais pour des raisons de robustesse. La sensibilité mesurée va de -5 à -20 cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> en fonction du milieu de mesure pour un dispositif fonctionnant à 158.3 MHz avec une lame de piézoélectrique de 500 μm d'épaisseur [52]. Un autre dispositif fonctionnant à 104 MHz et constitué d'une lame piézoélectrique de 200 μm d'épaisseur présente une sensibilité de -20 cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [53].

Les travaux de Ricco en 1987 [54] font partie des premières publications sur l'utilisation des modes de plaques transverses en milieu liquide. L'influence de la viscosité et de la conductivité de différentes solutions sur leur propagation y sont abordées, notamment en utilisant des solutions aqueuses de glycérol et d'acétone. Le liquide est confiné sur le chemin acoustique à l'aide d'une cellule qui isole les transducteurs comme illustré en figure 1.3.

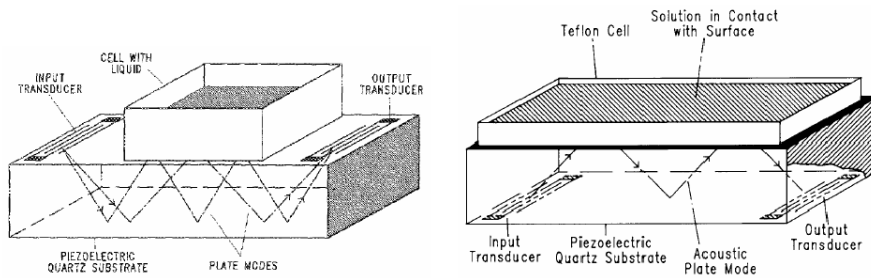


FIGURE 1.3 – Schémas des cellules utilisées par A.J. Ricco et al. Sur la figure de gauche le liquide est sur le chemin acoustique. Sur la figure de droite le liquide est en contact avec l'ensemble de la face opposée aux IDTs - Extrait de [54]

La mesure des pertes acoustiques dues au couplage de l'onde acoustique avec le liquide montre une dépendance à la racine de la viscosité. La relation entre ces deux grandeurs est linéaire jusqu'à une viscosité d'environ  $50 \cdot 10^{-3}$  Pa.s. Au-delà, des phénomènes de viscoélasticité apparaissent et les pertes acoustiques saturent. Les travaux les plus récents sur la mesure de viscosité à l'aide d'un SH-APM ont été menés par J.C. Andle [55] et ont conduit à la commercialisation d'un capteur nommé ViSmart par la société Vectron. Peu d'informations sont disponibles dans la littérature à propos de ce capteur. Ce capteur à ondes de plaque transverse permet d'après la documentation technique de mesurer des viscosités allant de  $3 \cdot 10^{-3}$  à 1 Pa.s, dans la mesure où le comportement des liquides reste newtonien. L'absence de résultats démontrant les capacités de mesure de ce capteur sur des liquides fortement visqueux ne nous permet pas d'en dire plus sur son fonctionnement. Il est toutefois à noter que ce capteur reste un des rares exemples de capteur à ondes acoustiques commercialisé pour une application en milieu liquide. Du point de vue de sa cellule, celle-ci se présente sous la forme d'une « piscine » sur la face opposée aux transducteurs, et nécessite un volume d'environ  $100 \mu\text{L}$  de solution pour une mesure.

#### 1.4.2.3 Ondes de Lamb

Une onde de Lamb est un type d'onde acoustique se propageant dans un milieu d'épaisseur finie, dont chacune des faces est mise en mouvement. Il y a plusieurs façons d'exciter des ondes de Lamb, la plus courante consistant à exciter un matériau piézoélectrique déposé sur une membrane en silicium ou en oxynitride de silicium de plusieurs micromètres d'épaisseur (figure 1.4).

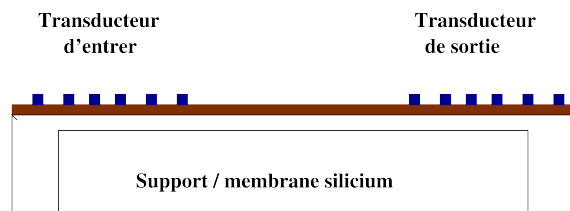


FIGURE 1.4 – Schéma d'une microbalance à onde de Lamb

La condition pour que l'onde de Lamb existe est que la période spatiale des transducteurs soit supérieure à l'épaisseur totale de la membrane constituée de la membrane initiale plus la couche piézoélectrique.

La propagation des ondes de Lamb peut engendrer deux types de déformations caractérisées par les déplacements particuliers par rapport au plan médian de la membrane (figure 1.5). Les ondes de Lamb sont de même nature que les ondes de

Rayleigh avec une polarisation élliptique perpendiculaire au plan de la surface de la membrane, et elles résultent également de la composante longitudinale et d'une composante transversale.

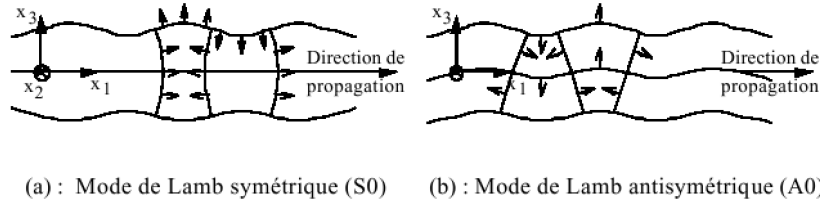


FIGURE 1.5 – Déplacements acoustiques pour une onde de Lamb

Bien que les déplacements comportent une composante verticale à la surface sensible du dispositif non nulle, ce qui présage d'un mauvais fonctionnement en milieu liquide, le premier mode antisymétrique, appelé mode antisymétrie d'ordre zéro, possède la particularité d'avoir une vitesse de propagation dans les membranes fines inférieure à celle dans la plupart des liquides, ce qui fait que très peu d'énergie acoustique se retrouve dissipée sous forme d'ondes évanescentes de compression dans le liquide.

Le confinement de l'énergie acoustique dans une faible épaisseur de matériau laisse présager d'une sensibilité accrue pour une utilisation en tant que capteur de masse. En ce qui concerne les fréquences de fonctionnement, la plage habituelle va de 1 à 10 MHz, ce qui autorise l'utilisation d'une électronique relativement simple pour piloter de tels dispositifs. La sensibilité de ce type de capteurs est définie par [56] :

$$S_m = -\frac{1}{2\rho d} \quad (1.5)$$

$\rho$  représente la masse volumique du matériau qui constitue la membrane et  $d$  l'épaisseur de la membrane. La sensibilité augmente en diminuant l'épaisseur de la membrane, mais on risque alors d'être confronté à des problèmes de fragilité du dispositif ainsi qu'à des couches piézoélectriques. La sensibilité mesurée de ce type de microbalance va typiquement de  $-150$  à  $-1000 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  [56].

Les capteurs à ondes de Lamb sont relativement peu nombreux à être utilisés dans la littérature des capteurs fonctionnant en milieu liquide en raison de leur fragilité. Tout comme pour les TSM et les SH-APM, la sensibilité aux perturbations de surface d'un capteur à ondes de Lamb dépend directement de son épaisseur. Ce type de capteur possède néanmoins un potentiel intéressant pour la mesure de la masse volumique et de la viscosité.

L'évolution de la microtechnologie a donné la possibilité d'étudier d'autres types

de dispositifs à ondes acoustiques. Dans ces dernières années, un dispositif puissant en terme de la sensibilité est apparu : dispositif à ondes de surface guidées dites de Love. Ces ondes guidées ont été sélectionnées dans le cadre d'application capteurs pour leur caractère purement transverse compatible avec une utilisation en milieu liquide et leur excellente sensibilité gravimétrique.

#### 1.4.2.4 Ondes acoustique de Love

Lorsqu'un substrat est recouvert d'une couche mince, à la condition que la vitesse de propagation de l'onde de volume transverse horizontale dans cette couche soit inférieure à celle dans le substrat, une onde transverse horizontale dispersive appelée onde de Love peut se propager, comme illustré sur la figure 1.6.

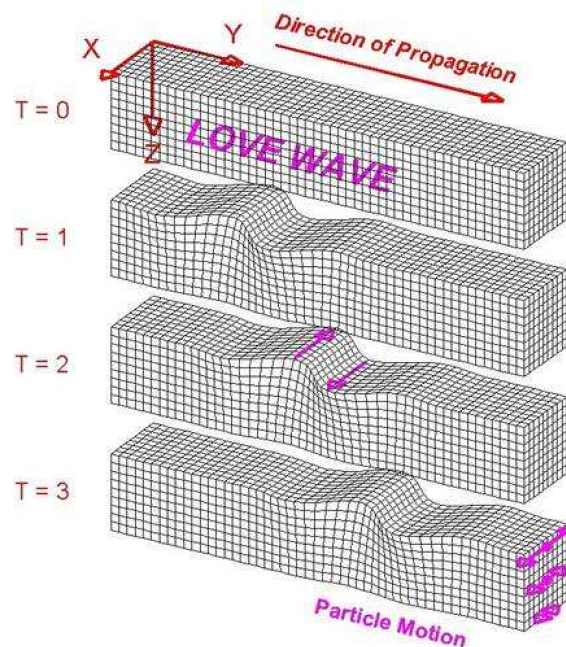


FIGURE 1.6 – Onde de Love - Extrait de : [42]

L'énergie acoustique est alors confinée dans cette couche, qui porte le nom de couche guidante. L'amplitude des déplacements est supposée maximale dans l'épaisseur de la couche guidante, et décroît de manière exponentielle dans le substrat piézoélectrique. La polarisation transverse horizontale rend le fonctionnement en milieu liquide possible car aucun couplage ne s'opère entre l'onde et le liquide. La majorité de l'énergie étant confinée dans la couche guidante, la sensibilité aux perturbations de surface des dispositifs à ondes de Love est très élevée. La sensibilité des microbalances à ondes de Love dépend à la fois de la fréquence de résonance du capteur, de la nature du matériau utilisé pour réaliser le guide d'onde ainsi que l'ajustement de son épaisseur par rapport à la longueur de l'onde acoustique.

La sensibilité maximale est alors donnée par la relation [51] :

$$S_m = -\frac{1}{2\rho h} \quad (1.6)$$

$\rho$  représente la masse volumique du guide d'onde et  $h$  son épaisseur.

Avec une guide d'onde en silice, la sensibilité mesurée va de  $-160 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  pour un dispositif fonctionnant à 100 MHz à  $-450 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  pour une fréquence de fonctionnement à 200 MHz [51]. Avec un guide d'onde en oxyde de zinc (ZnO), la sensibilité mesurée va de  $-50$  à  $-950 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  en fonction de l'ajustement de l'épaisseur du guide d'onde [57].

Le capteur à ondes de Love est fondé sur le même principe que l'ensemble des capteurs à ondes acoustiques : une perturbation des conditions de propagation de l'onde va entraîner une modification de ses propriétés, en vitesse et en amplitude.

Les premières applications de capteurs à ondes de Love ont été réalisées en 1992 par G. Kovacs et M.J. Vellekoop. Leur première publication [58] présente une étude de la sensibilité à l'effet de masse d'un dispositif à ondes de Love. Une coupe ST de quartz est utilisée comme matériau pour le substrat piézoélectrique avec une couche guidante en  $\text{SiO}_2$ , sur cette coupe on retrouve en effet une onde de surface partiellement guidée coexistant avec l'onde de Rayleigh. L'effet de masse est obtenu en déposant une couche de résine photosensible sur le chemin acoustique. La sensibilité atteinte est relativement faible, en raison d'une couche guidante d'épaisseur inférieure à l'épaisseur théorique optimale. Cette limitation en épaisseur est due à des contraintes technologiques empêchant les auteurs d'atteindre la valeur souhaitée.

Les travaux menés par E. Gizeli et ses collaborateurs à l'Institute of Biotechnology de l'Université de Cambridge explorent des applications de ces capteurs plus orientées biologie et détection. Les premières communications scientifiques sur les capteurs à ondes de Love de son équipe paraissent en 1995 [59]. Le capteur utilisé est composé d'une coupe Y de quartz avec une couche guidante en polymère.

Une monocouche auto-assemblée (SAM, pour Self Assembly Monolayer) de Thiol est déposée par immersion sur une couche d'or de surface, puis le capteur est exposé à une dispersion de vésicules unilamellaires (palmitoyl-oleoyl-glycerol-3-phosphatidylcholine, ou POPC) dans de l'eau. Selon le caractère hydrophile ou hydrophobe de la couche SAM, les vésicules viennent se greffer en monocouche ou en bicouche. Les variations de phase mesurées montrent qu'un simple effet de masse ne permet pas de caractériser la réponse du capteur, et que les propriétés viscoélastiques de la couche déposée doivent être prises en considération.

La publication de E. Gizeli [60] parue en 1997 traite une étude comparative de la sensibilité à l'effet de masse d'un dispositif à ondes de Love. Deux couches guidantes ont été utilisées pour la réalisation de cette étude, une couche guidante inorganique (silice ( $V_{SiO_2} = 3764 \text{ m.s}^{-1}$ )) et une organique (Polymethyl methacrylate (PMMA) ( $V_{PMMA} = 1100 \text{ m.s}^{-1}$ )). Une coupe Y ( $42,5^\circ$ ) de quartz est utilisée comme matériau piézoélectrique pour réaliser cette étude avec des transducteurs interdigités en or (80 paires) et pour une période acoustique de  $45 \mu\text{m}$ . Les études expérimentales montrent que l'épaisseur optimum pour une sensibilité maximale est obtenue avec  $6 \mu\text{m}$  d'épaisseur du silice et  $1.6 \mu\text{m}$  d'épaisseur du PMMA.

Les résultats obtenus montrent qu'une couche guidante de  $1,6 \mu\text{m}$  de PMMA présente une sensibilité en masse de  $430 \text{ g.cm}^{-2}$  tandis qu'une couche guidante de  $2.5 \mu\text{m}$  de silice présente une sensibilité de  $153 \text{ g.cm}^{-2}$ .

Dans la même thématique, nous citons la publication de M. Rapp et son équipe en 1998 [61] qui présente l'utilisation d'un polymide aromatique comme couche guidante pour la réalisation d'un biocapteur en milieu liquide. Le substrat piézoélectrique utilisé dans cette étude est le tantalate de lithium ( $\text{LiTaO}_3$ ). L'effet de guidage est faible car le différentiel de vitesse est médiocre, il n'y a pas de stabilité thermique. Par contre, grâce à sa forte permittivité, ce matériau supporte la présence d'eau sur les peignes interdigités.

L'utilisation en milieu liquide des capteurs à ondes de surface (SAW) nécessite une fluidique sur le substrat piézoélectrique compatible avec la propagation des ondes de surface en particulier pour les matériaux à faible permittivité diélectrique comme le quartz, supportant les traitements aux solvants organiques utilisés lors de la fonctionnalisation des surfaces à fins de détection d'espèces biochimiques, et étanche lors de l'ensemble de la durée d'une expérience. Bien que la fabrication des biocapteurs à ondes acoustiques de surface soit en grande partie décrite dans la littérature, la question de leur encapsulation est faiblement documentée.

Ces dernières années, plusieurs recherches ont été lancées dans la conception et la fabrication des cellules de mesure à base des capteurs SAW à ondes acoustiques de Love pour des applications en milieu liquide.

Les travaux de B. Jakoby publiés en 1998 dans [62] font partie des plus complets sur l'étude de liquides visqueux à l'aide de capteurs à ondes de Love. Dans cette publication, la réponse d'un dispositif à des solutions aqueuses de glycérol est étudiée, ainsi qu'une comparaison de deux techniques pour limiter l'influence du milieu liquide sur les transducteurs interdigités comme indiqué en figure 1.7.

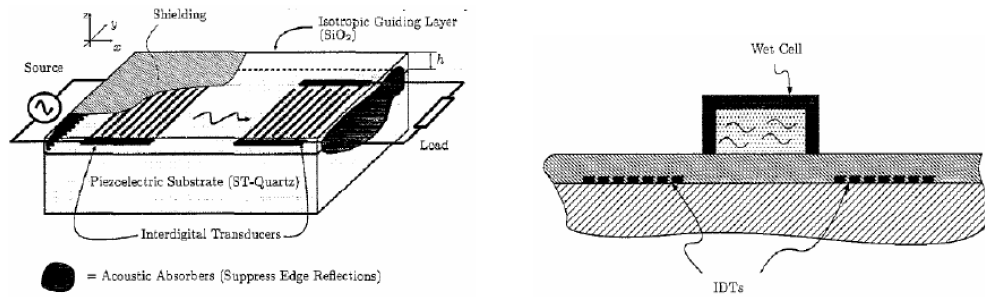


FIGURE 1.7 – Comparaison des deux techniques employées par B. Jakoby pour limiter l'influence du milieu liquide sur les IDTs - Extrait de [62]

La modification des propriétés de transduction des peignes interdigités par la présence d'un milieu sur surface a été mise en évidence en [63]. Cette influence est dépendante des propriétés diélectriques du liquide, et peut perturber fortement la génération des ondes acoustiques. Afin de contourner cette limitation, deux stratégies différentes sont comparées par les auteurs :

1. la première méthode consiste à déposer un blindage métallique sur la couche guidante [63],
2. la seconde méthode utilisée consiste à coller sur la couche guidante une cellule qui isole mécaniquement les transducteurs du milieu liquide [64].

La seconde méthode apporte les résultats les plus intéressants, autant en termes de pertes ajoutées que de réflexions de l'onde.

L'équipe de F. Herrmann publie en 1999 des travaux très intéressants sur des dispositifs à ondes de Love capables de déterminer à la fois la masse volumique mais aussi la viscosité de liquides [65]. Pour y parvenir, ils gravent des sillons (figure 1.8) directement dans la couche guidante de  $\text{SiO}_2$ , ce qui a pour effet de piéger le liquide en surface.

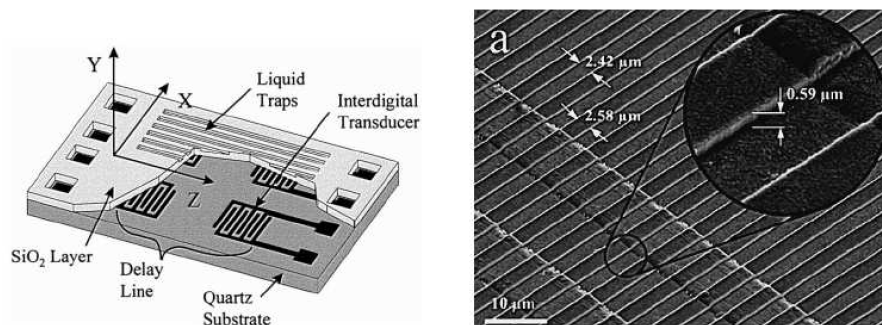


FIGURE 1.8 – Schéma (Gauche) et photographie au microscope électronique à balayage des capteurs à surface corruguée utilisés par F. Herrmann - Extrait de [65]



En utilisant des sillons de faibles dimensions, le liquide piégé ne peut plus être mis en mouvement par l'onde acoustique, et les variations de vitesse et d'atténuation de l'onde deviennent principalement dépendantes de la masse volumique et non plus de la viscosité. En utilisant une ligne à retard lisse, et une possédant une surface corruguée, les auteurs parviennent à discriminer des liquides en fonction à la fois de leur viscosité et de leur masse volumique.

Au sein du Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) plusieurs travaux ont été réalisés sur le sujet des capteurs à ondes acoustiques. Ces travaux ont été axés dans un premier temps sur la réalisation d'un microsystème de détection de composés chimiques en milieu gazeux par le biais de la thèse de Dominique Rebière [66]. Par la suite, Les thèses de Céline Zimmermann [67] et d'Olivier Tamarin [68] ont permis de développer des capteurs à ondes de Love, respectivement destinés à des applications en milieux gazeux et liquides.

En 2003, O. Tamarin [69] a développé un prototype d'un biocapteur acoustique de Love à usage unique (figure. 1.9).

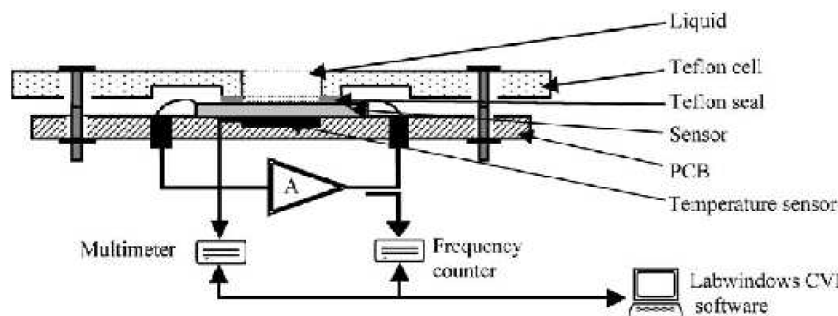


FIGURE 1.9 – Système expérimental du SAW à ondes de Love - Extrait de [69]

Le capteur à ondes de Love est fabriqué sur un substrat de quartz en coupe ST à l'aide des transducteurs interdigités en aluminium (50 paires de doigts,  $\lambda = 52 \mu\text{m}$ ) et d'une couche guidante en  $\text{SiO}_2$  de  $6 \mu\text{m}$  d'épaisseur. L'encapsulation de ce capteur a été réalisée avec du téflon sous forme d'une cellule rectangulaire fixée au-dessus du capteur à l'aide d'un joint également en téflon. Dans cette étude, Tamarin et son équipe proposent une méthode analytique pour calculer la vitesse de phase de l'onde de Love ainsi que la sensibilité gravimétrique d'une structure multicouche d'un modèle bactériophage (immunodétectionin). La sensibilité de la vitesse à l'effet de masse expérimentale estimée pour cette étude est de l'ordre de  $1 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ .

Parmi les récents efforts dans le domaine de l'encapsulation des capteurs à on-

des de surface de love, nous citons les travaux réalisés par l'équipe de Rapp [70] en 2005. Pour y parvenir une cellule fluide avec une encapsulation jetable en polymère (RMPD® 3D-CSP) a été réalisée en utilisant un procédé de fabrication de photopolymérisation 3D (figure 1.10).

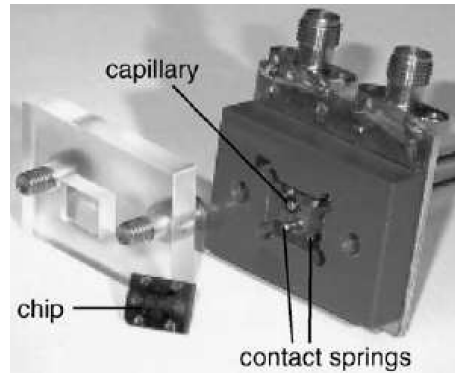


FIGURE 1.10 – Système microfluidique à base d'un capteur à ondes de Love - Extrait de [70]

Les validations de la faisabilité du système fluide ont été prouvées par un test de l'adsorption biochimique d'une solution d'albumine sérique bovine.

Les polymères sont également utilisés pour la réalisation de systèmes d'encapsulation de capteurs à ondes de surface. En 2006, L. A. Francis a pu réaliser un système microfluidique à base d'une résine photosensible négative (SU-8) [71]. Sa solution consiste à réaliser une cellule de mesure en deux étapes comme indiquée en figure 1.11.

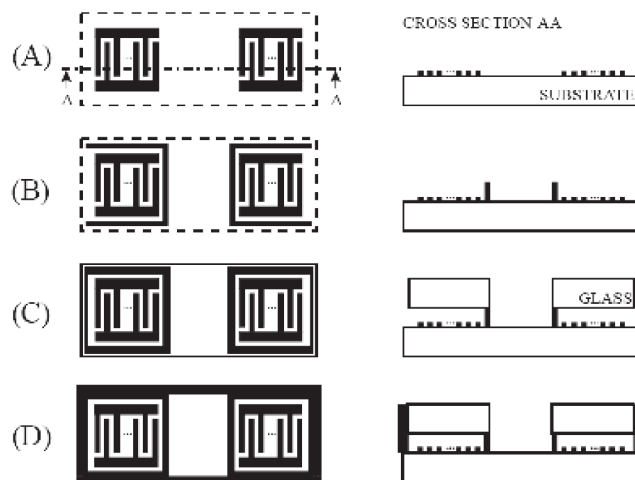


FIGURE 1.11 – Schéma de la procédure de fabrication de la cellule de la mesure à base de SU-8 - Extrait de [71]

La première phase permet de former des murs en SU-8 de  $120\ \mu\text{m}$  de hauteur autour des transducteurs interdigités (A, B). La deuxième phase est basée sur un collage manuel de capots en quartz à l'extrémité des murs de SU-8 par une colle époxy de façon à bien couvrir les transducteurs interdigités (C,D). Pour assurer l'étanchéité de son système et empêcher toute réflexion acoustique interférant avec le signal direct, une colle isolante a été déposée de façon à bien entourer le capteur (figure 1.12). Les résultats obtenus montrent la faisabilité de son système de mesure

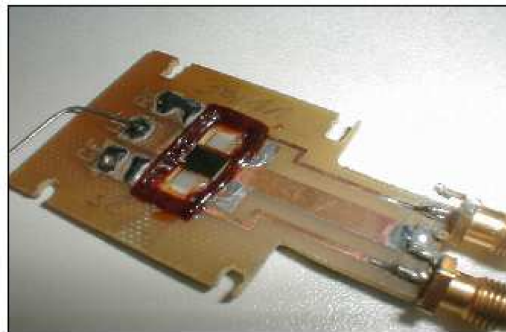


FIGURE 1.12 – Encapsulation du capteur à ondes de surface - Extrait de [71]

mais révèlent également un problème de reproductibilité de la solution à cause des contraintes technologiques de fabrication tel que le problème d'adhérence de la résine SU-8 sur la couche guidante en  $\text{SiO}_2$ .

En ce qui concerne l'utilisation du Poly(diméthylsiloxane) (PDMS) pour la réalisation de systèmes microfluidiques, les travaux de la société S-Sense présentés en 2006 [72, 73] ont ouvert une voie certes déjà pressentie mais jamais explorée pour l'encapsulation des capteurs à ondes acoustiques guidées. Leur système se compose de deux parties comme indiqué en figure 1.13.

La partie microfluidique est composée de capillaires, de joints d'étanchéité ainsi que de valves actives, et de partie jetable qui comporte le capteur à ondes de surface (figure 1.14).

Le capteur à ondes de surface est réalisé sur quartz en coupe AT avec des transducteurs interdigités en or (25 paires de doigts,  $\lambda = 28\ \mu\text{m}$ , fréquence de travail entre 138 et 142 MHz) et une couche guidante en  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur de  $5,4\ \mu\text{m}$ . Le capteur à ondes de surface est composé de cinq lignes à retard dont deux jouent le rôle de référence. La validation de ce système microfluidique a été effectuée par un suivi en temps réel de la dégradation d'un mélange de protéines brutes par des protéases dont les valeurs de pH varie d'acide à basique [75]

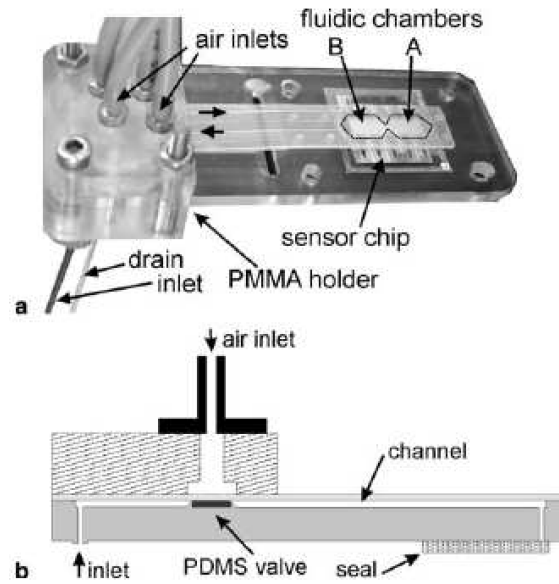


FIGURE 1.13 – Système microfluidique d'un capteur à ondes de surface à base de PDMS - Extrait de [72]

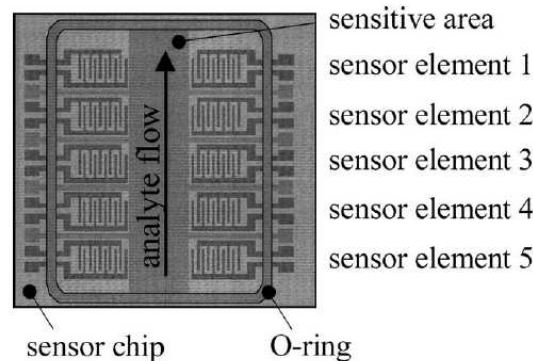


FIGURE 1.14 – Capteur à ondes de surface présenté par l'entreprise S-Sens - Extrait de [74]

En 2007, les travaux de l'équipe de D. Rebière [76] ont eu pour objectif principal l'étude dans une structure multicouche des mécanismes d'interaction d'une onde acoustique de surface (onde de Love) avec un milieu liquide. La première étape a été l'intégration d'une puce microfluidique au dispositif à ondes de Love déjà existant au sein du laboratoire IMS. Des puces microfluidiques en PDMS ont été réalisées par lithographie souple, puis collées sur la couche guidante de  $\text{SiO}_2$  du capteur à ondes de Love (figure 1.15). La caractérisation des premières puces PDMS combinées aux capteurs à ondes de Love a débouché sur plusieurs considérations, tel que l'utilisation d'une géométrie de puce correctement étudiée permet de ne perturber que faiblement la propagation de l'onde de Love en comparaison avec un dispositif nu en présence

du liquide très visqueux à analyser.

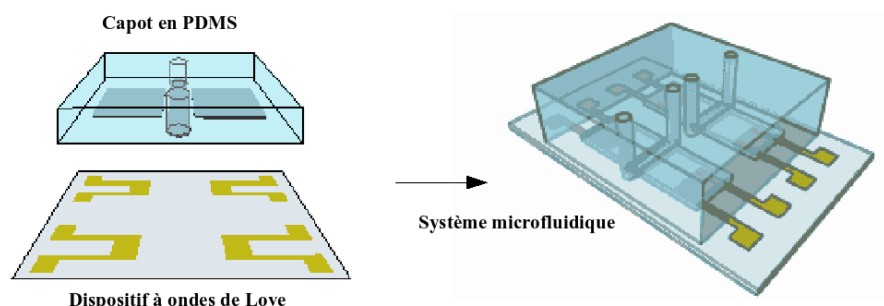


FIGURE 1.15 – Système microfluidique d'un capteur à ondes de surface à base de PDMS- Extrait de [76]

Des solutions aqueuses de glycérol ont été analysées dans le but de valider le fonctionnement du capteur et de fournir un point de comparaison avec les résultats précédemment publiés dans la littérature. Les résultats obtenus montrent que l'adjonction de la puce microfluidique, en limitant les pertes par propagation, a ainsi rendu possible le fonctionnement en mode oscillateur du capteur à ondes de Love avec du glycérol pur (d'une viscosité d'environ 0,939 Pa.s à 25°C), contre à peine 0,01 Pa.s auparavant. Pour des viscosités élevées, l'apparition d'un comportement viscoélastique a été observée, le liquide ne se comportant alors plus comme un simple liquide visqueux mais comme un liquide capable de stocker de l'énergie, c'est-à-dire possédant une élasticité.

L'équipe de E.Gizeli a publié en 2008 [77] une étude comparative de leur ancien système fluide avec un nouveau système réalisé à base du PDMS (figure 1.16).

Dans cette étude, les auteurs présentent une configuration d'un système microfluidique qui permet d'effectuer des analyses multiples avec un capteur à ondes de surface fondé sur une coupe Y de quartz et des peignes interdigités en or avec une période de 32  $\mu\text{m}$ . Cette configuration consiste à diviser la zone sensible en quatre sous zones sensibles en utilisant des canaux en PDMS. Des solutions aqueuses de glycérol allant de 15 à 50 % de concentration massique ont été utilisées pour évaluer les caractéristiques de système de mesure avec les quatre zones sensibles.

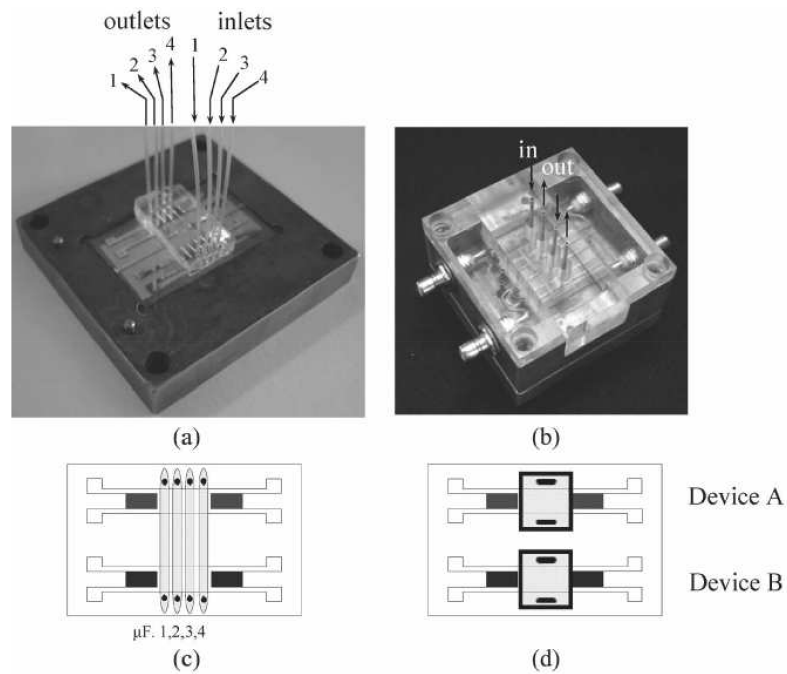


FIGURE 1.16 – (a) système de mesure en PDMS avec multiples canaux microfluidiques.(b) et (d) système de mesure standard avec une cavité en caoutchouc qui délimitent les zones sensible - Extrait de [77]

### 1.4.3 Bilan

Au travers de la section précédente, nous avons pu voir les principales techniques de détection des biomolécules les plus couramment utilisées avec un développement particulier pour la méthode de détection par transducteurs à ondes acoustiques, méthode approfondie au cours de ce travail.

La hiérarchie de sensibilité aux perturbations de surface des capteurs à ondes acoustiques déterminée par Kovacs en 1992 [28], et le classement par sensibilités croissantes demeure le suivant :

1. capteurs à ondes de volume (QCM)
2. capteurs à modes de plaque (SH-APM)
3. capteurs à ondes de Love

En ce qui concerne l'intégration des capteurs dans un environnement microfluidique (Tableau 4.2), les deux derniers cités offrent la meilleure potentialité car ils permettent de faire circuler le liquide sur la zone sensible sans avoir à fonctionner en immersion. Les SH-APM offrent l'avantage supplémentaire de l'isolation des transducteurs interdigités du liquide de test grâce à leur sensibilité sur les deux faces. Cette sensibilité augmente en diminuant l'épaisseur de la membrane, mais nous risquons

d'être confronté à des problèmes de fragilité du dispositif ainsi qu'à des problèmes de contraintes internes générées par le dépôt de la couche piézoélectrique dans le cas d'un capteur à onde de Lamb. Les capteurs à ondes de Love nécessitent quant à eux l'utilisation d'une cellule permettant d'isoler les transducteurs interdigités du liquide, mais ils présentent plusieurs avantages tels que la sensibilité élevée à l'effet de masse ( de  $-50$  à  $-950 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ ), la robustesse, la maîtrise de la technologie de fabrication ainsi que la possibilité de la réalisation des dispositifs à l'échelle d'un wafer. Ajoutant à ça la disponibilité de ressources ainsi que la démonstration du principe acquise sur les ondes de Love. Nous avons donc décidé de développer notre capteur en utilisant des ondes de Love associées à une cellule microfluidique permettant à la fois d'isoler les transducteurs interdigités du liquide et de limiter la zone de perturbations sur le chemin acoustique. Notre but sera d'aller explorer le comportement d'un capteur à ondes de Love face à la détection des nanoparticules dans des solutions aqueuses, et également d'étudier plus en détail son comportement face à des solutions technologiques de réalisation de la cellule microfluidique.

Équipe	Structure	Milieu	Configuration
G. Kovacs [58]	Quartz coupe ST SiO <sub>2</sub>	Résine photosensible	Dépôt de film
E. Gizeli [59]  [60]  [77]	Quartz coupe Y Novolac + Au	Monocouches de lipides	Immersion blindage par couche d'or
	Quartz coupe Y(42.5°) SiO <sub>2</sub> , PMMA + AU	Solutions aqueuses de glycérol	Cellule entre les IDTs en PDMS
	Quartz coupe Y PMMA	Solutions aqueuses de glycérol	Système microfluidique en PDMS
B. Jakoby [62]	Quartz coupe ST SiO <sub>2</sub>	Solutions aqueuses de glycérol	Cellule isolant les IDTs ou blindage par couche d'or
F. Herrmann [65]	Quartz coupe ST SiO <sub>2</sub>	Alcanes, alcènes, diesel	Liquide recouvrant le capteur surface corruguée
O. Tamarin [69]	Quartz coupe ST SiO <sub>2</sub>	Immunodétection	Cellule en téflon entre les IDTs
M. Rapp [70]	LiTaO <sub>3</sub> coupe YX (36°)	Test biologique et biochimique	Cellule fluide en polymère
L. A. Francis [71]	Quartz coupe ST SiO <sub>2</sub>	Détection des protéines	Cellule fluide en résine Su8
S-Sense [72, 73]	Quartz coupe ST SiO <sub>2</sub>	Test biologique	Système microfluidique
D. Rebière [76]	Quartz coupe ST SiO <sub>2</sub>	Solutions aqueuses de glycérol	Cellule microfluidique en PDMS

TABLE 1.2 – Caractéristiques des capteurs à ondes de Love utilisés en milieu liquide





---

## Chapitre 2

# Modélisation et analyse des capteurs passifs à ondes acoustiques

### 2.1 Introduction

La polarisation des ondes acoustiques effectivement générées par les électrodes interdigitées dépend de l'orientation de ces électrodes par rapport aux axes cristallographiques du substrat. En ce qui concerne les ondes de Love, la polarisation transverse horizontale pure (qu'il sera possible d'obtenir pour certaines coupes de quartz) nous permet de ne considérer qu'une seule composante vectorielle d'une onde guidée se propageant dans notre système. En revanche, la constitution du dispositif qui nécessite au moins deux couches (le substrat semi-infini, et la couche guidante « mince ») pour une ligne à retard nue implique une propagation dans deux milieux distincts. Dans le cas d'une ligne à retard fonctionnant dans une configuration de « capteur (bio)chimique » en milieu liquide, nous devons prendre en compte une couche sensible, ainsi que le milieu de test en plus du substrat et de la couche guidante comme le montre la figure 2.1.

Notre étude théorique se déroulera en deux étapes. Dans un premier temps, nous exprimons les équations de propagation électriques et mécaniques dans le volume de chaque matériau constituant notre dispositif. Puis nous présentons les modèles physico-mathématiques utilisés pour la simulation des composants à ondes de surface et nous proposons une analyse plus fine fondée sur la combinaison d'éléments finis et d'éléments de frontière du comportement des capteurs à ondes de surface de Love en charge fluide.

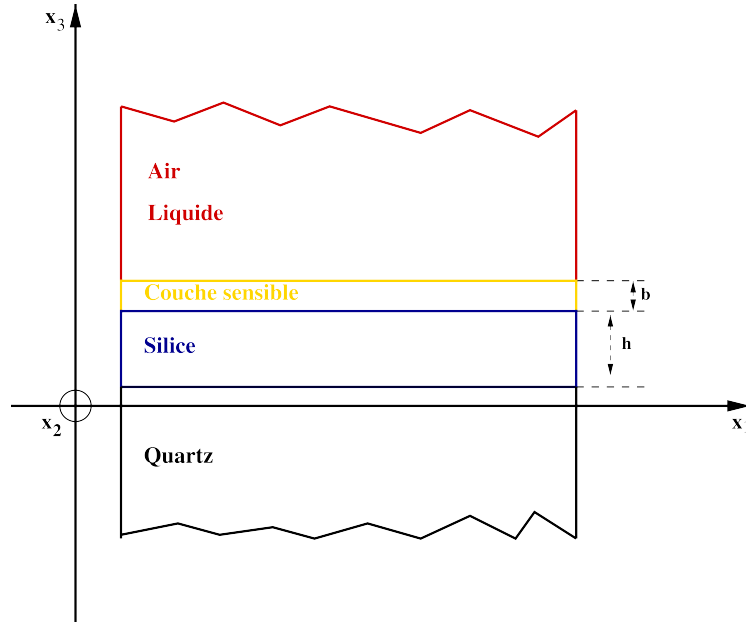


FIGURE 2.1 – Modèle multicouche d'une structure à ondes de Love.

Les dispositifs acoustiques à ondes de Love comportent deux couches figées : le substrat de quartz, et la couche guidante ( $\text{SiO}_2$  ou polymères). Viennent alors deux couches que l'on pourra modifier, à savoir la couche sensible, et le milieu liquide.

- Substrat semi infini : le quartz

Celui-ci est un matériau anisotrope piézoélectrique, propriété nécessaire pour générer les ondes acoustiques par des électrodes interdigitées placées en surface dans ce cas. Il est caractérisé par sa structure cristallographique : trigonal 32, par sa masse volumique  $\rho_s$ , par ses constantes de rigidité élastique  $C_{ijkl}$ , par ses constantes diélectriques  $\varepsilon_{jk}$ , et enfin par ses constantes piézoélectrique  $e_{jkl}$ .

- Couche guidante : le  $\text{SiO}_2$

C'est un matériau isotrope caractérisé par son épaisseur  $h$ , sa masse volumique  $\rho_h$ , son module de rigidité transverse  $\mu_h$ , et sa constante diélectrique  $\varepsilon_h$ .

- Couche sensible : l'Or

Le matériau constituant la couche sensible est considéré comme isotrope. Il est caractérisé par son épaisseur  $b$ , sa masse volumique  $\rho_b$ , par son module de rigidité transverse  $\mu_b$ , par sa viscosité  $\eta_b$ , et par sa constante diélectrique  $\varepsilon_b$ .

- Milieu de test semi-infini : l'air

L'air est représenté par une viscosité négligeable, ceci implique que nous ne con-

sidérerons pas de caractéristiques mécaniques (il n'y a pas de propagation d'ondes acoustiques possible dans ce milieu). En revanche, ce milieu sera représenté par la permittivité électrique du vide  $\varepsilon_0$  en première approximation.

- Milieu de test semi-infini : liquide ou corps organique assimilable à l'eau

Ce milieu est caractérisé par sa masse volumique  $\rho_L$ , par sa viscosité  $\eta$ , éventuellement par son module de rigidité transverse  $\mu_L$ , par sa constante diélectrique  $\varepsilon_L$ , et par sa conductivité électrique  $\sigma$

Les différentes valeurs numériques de toutes ces couches sont indiquées en annexe A.

## 2.2 Équations régissant la propagation des ondes acoustiques

Ces équations lient entre elles des grandeurs purement mécaniques, des grandeurs purement électriques, et également des grandeurs électriques et mécaniques dans le cas de matériaux piézoélectriques.

### 2.2.1 Matériaux viscoélastiques anisotropes

Dans le cas du quartz, afin de pouvoir étudier ce type de matériau anisotrope et piézoélectrique, une analyse tensorielle est nécessaire. Elle permet d'exprimer les différentes caractéristiques physiques du matériau suivant les trois axes cristallographiques ( $x_1, x_2, x_3$ ). Le paramètre physique qui lie les composantes mécaniques aux composantes électriques est la piézoélectricité. Le quartz possède cette propriété de se polariser électriquement sous l'action d'une tension mécanique (effet direct) et de se déformer lorsqu'un champ électrique lui est appliqué (effet inverse).

Si un matériau est soumis simultanément à un champ électrique ( $E$ ) et à des déformations ( $S$ ), la contrainte  $T_{ij}$  et l'induction électrique  $D_j$  s'écrivent :

$$T_{ij} = C_{ijkl}S_{kl} + \eta_{ijkl}\frac{\partial S_{kl}}{\partial t} - e_{kij}E_{ki} \quad i, j, k, l = 1,2,3 \quad (2.1)$$

$$D_k = \varepsilon_{jk}E_k + e_{kjl}S_{kl} \quad j, k, l = 1,2,3 \quad (2.2)$$

où :

**T** : tenseur des contraintes (N.m<sup>-2</sup>)

**C** : tenseur des rigidités élastiques (N.m<sup>-2</sup>)

**S** : tenseur des déformations élastiques

**$\eta$**  : tenseur des viscosités (Pa.s<sup>-1</sup>)

$\mathbf{e}$  : tenseur de piézo-électricité ( $\text{N.m}^{-2}$ )

$\mathbf{E}$  : champ électrique ( $\text{V.m}^{-1}$ )

$\mathbf{D}$  : déplacement électrique (ou induction électrique) ( $\text{C.m}^{-2}$ )

$\varepsilon$  : tenseur de permittivité diélectrique ( $\text{F.m}^{-1}$ )

Les composantes du tenseur des déformations  $[\mathbf{S}]$  s'écrivent :

$$S_{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_k}{\partial x_l} + \frac{\partial U_l}{\partial x_k} \right) \quad k, l = 1, 2, 3 \quad (2.3)$$

$U_i$  : déplacement acoustique selon la direction  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) en m.

Pour une direction de propagation  $x_1$  et dans le repère orthonormé direct lié à la plaque ( $x_1, x_2, x_3$ ) :  $U_1$  est le déplacement longitudinal,  $U_2$  est le déplacement transverse vertical, et  $U_3$  est le déplacement transverse horizontal.

Le champ électrique  $\mathbf{E}$  dérive d'un potentiel  $\varphi$  :

$$E_k = - \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \quad k = 1, 2, 3 \quad (2.4)$$

avec :

–  $\varphi$  potentiel électrique (en V)

Compte tenu de (2.1), (2.2), (2.3), et (2.4) dans un milieu anisotrope et piézo-électrique, le tenseur des contraintes  $T_{ij}$ , et le déplacement électrique  $D_j$  sur la direction  $x_j$ , s'écrivent :

$$T_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial U_l}{\partial x_k} + \eta_{ijkl} \frac{\partial^2 U_l}{\partial t \partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (2.5)$$

$$D_i = e_{ikl} \frac{\partial U_l}{\partial x_k} - \varepsilon_{ik} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \quad i, k, l = 1, 2, 3 \quad (2.6)$$

Remarques :

- Du fait de propriétés de symétrie cristalline, le nombre de composantes de ces tenseurs pourra être réduit (Annexe B),
- De plus, pour un matériau anisotrope, les éléments des tenseurs dépendent du repère orthonormé choisi. Ils sont donnés dans la littérature, pour de nombreux matériaux, dans un repère orthonormé direct défini par rapport aux axes principaux (cristallographiques) du cristal. La coupe cristalline du matériau étant définie par les angles d'Euler ( $\varphi, \theta, \Psi$ ), afin d'obtenir les éléments de ces

tenseurs dans ce nouveau repère, on effectue une rotation des tenseurs. Cette rotation est aussi appelée transformation d'Euler (Annexe B).

L'équation fondamentale de la dynamique, lorsqu'aucune force extérieure n'est appliquée, s'écrit :

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = \rho \frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2.7)$$

où  $\rho$  est la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

De plus l'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{\partial D_j}{\partial x_j} = q_e \quad i, j = 1, 2, 3 \quad \text{avec } q_e \text{ charge d'espace de notre milieu} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial D_j}{\partial x_j} = 0 \quad i, j = 1, 2, 3 \quad \text{pour un milieu diélectrique isolant} \quad (2.9)$$

$D_j$  est le déplacement électrique sur la direction  $x_j$ .

En substituant les relations (2.5) et (2.6) dans les équations (2.7) et (2.9) on obtient le système d'équations aux ondes couplées pour un milieu infini non visqueux anisotrope, isolant et piézo-électrique, comme le quartz :

$$\begin{cases} C_{ijkl} \frac{\partial^2 U_l}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_j \partial x_k} = \rho \frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2} & (a) \\ e_{ikl} \frac{\partial^2 U_l}{\partial x_j \partial x_k} - \varepsilon_{ik} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 & (b) \end{cases} \quad (2.10)$$

### 2.2.1.1 Coefficient de couplage électroacoustique

Pour déterminer l'efficacité de la conversion électromécanique dans un matériau piézoélectrique, il faut considérer de façon globale les différentes valeurs des coefficients mécaniques, électriques et piézoélectriques, ce qui n'est pas aisé compte tenu de leur nombre (45 au maximum).

Plus particulièrement, un coefficient de couplage électromécanique est défini dans le cas des résonateurs piézoélectriques pour une géométrie de résonateur et un mode de vibration particuliers. Ce coefficient de couplage électromécanique  $k$  permet de quantifier l'efficacité de la transformation de l'énergie électrique en énergie mécanique (et vice-versa).

Reprenons le système (2.10) : en exprimant  $\varphi$  dans l'équation (2.10 b), et en écrivant son expression dans l'équation (2.10 a), nous obtenons l'équation suivante pour la relation fondamentale de la dynamique :

$$C_{ijkl} \left( 1 + \frac{e_{kij} e_{jkl}}{C_{ijkl} \varepsilon_{jk}} \right) \frac{\partial^2 U_l}{\partial x_j \partial x_k} = \rho \frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2} \quad (2.11)$$

Ce terme  $C_{ijkl} \left( 1 + \frac{e_{kij} e_{jkl}}{C_{ijkl} \varepsilon_{jk}} \right)$  est classiquement appelé constante élastique durcier, du fait de l'augmentation des coefficients élastiques par l'effet de la piézoélectricité. Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{\partial^2 U_l}{\partial x_j \partial x_k} = \left( \frac{\rho}{C_{ijkl} + \frac{e_{kij} e_{jkl}}{\varepsilon_{jk}}} \right) \frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2} \quad (2.12)$$

En réécrivant l'expression (2.12) dans l'équation (2.10 a), nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_j \partial x_k} = \left( \frac{e_{kij}}{C_{ijkl} \varepsilon_{jk} + e_{kij} e_{jkl}} \right) \rho \frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2} \quad (2.13)$$

Dans l'équation (2.11), le terme  $\chi^2$  ( $\chi^2 = \frac{e_{kij} e_{jkl}}{C_{ijkl} \varepsilon_{jk}}$ ) est appelé : coefficient de couplage piézoélectrique du matériau.

Le coefficient de couplage effectif [78] (ou coefficient de couplage électroacoustique) est défini par  $K^2 = \frac{\chi^2}{1 + \chi^2}$ , avec  $0 \leq K^2 \leq 1$ .

Pour le quartz, nous avons un coefficient de couplage faible, typiquement  $K^2 = 0,15 \%$  [79].

## 2.2.2 Fonction de Green et conditions aux limites périodiques

### 2.2.2.1 Définition

La fonction de Green est une notion aisément manipulable pour le traitement par méthodes intégrales de conditions de rayonnement. Elle permet entre autre de simuler les systèmes soumis à une excitation harmonique, l'approche la plus satisfaisante au sens de la physique et des mathématiques pour rendre compte des propriétés d'un guide d'ondes présentant une ou plusieurs périodicités infinies. Cette

excitation harmonique permet de définir des conditions d'excitation de tout le réseau infini au travers d'un paramètre de phase noté  $\gamma$  défini de façon univoque sur l'intervalle  $[0 : 0,5[$ .

Une excitation harmonique en déplacement  $u_i$  s'écrit de cette façon :

$$u_i^l = u_i^0 e^{-j2\pi\gamma l} \quad (2.14)$$

où  $l$  représente la période courante sur laquelle on applique la condition d'excitation telle qu'imposée à la période de référence (numérotée 0) arbitrairement définie, à un terme de phase près. De cette excitation découle la condition de périodicité suivante :

$$u_i(x + lp) = u_i(x) e^{-j2\pi\gamma l} \quad (2.15)$$

Nous considérons que la fonction de Green existe, qu'elle est linéaire et que ses conditions d'existence correspondent à un matériau rigide. Ainsi, nous pouvons négliger les termes liés à la dérivée de la fonction de Green par principe [80]. Considérons la fonction de Green reliant les contraintes généralisées (incluant le vecteur déplacement électrique) aux déplacements généralisés (où le potentiel électrique constitue le quatrième terme), définie sur le domaine spatial et harmonique en temps. Il vient :

$$u_i = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{ijk}(x - x', \omega) T_{ij} n_k(x') dx' \quad (2.16)$$

qui n'est autre que la définition de la fonction de Green qui, convoluée avec l'excitation d'entrée, donne le signal de sortie du système [81]. Nous restreignons la démonstration à une seule variable d'espace, sans perte de généralité. Supposons maintenant le système distribué en un nombre infini de périodes identiques de longueur  $p$ , de sorte que l'on puisse discrétiser l'intégrale continue de l'équation (2.16) comme suit :

$$u_i = \sum_{-\infty}^{+\infty} \int_{(2l-1)\frac{p}{2}}^{(2l+1)\frac{p}{2}} G_{ijk}(x - x', \omega) T_{ij} n_k(x') dx' \quad (2.17)$$

Nous introduisons ainsi une première représentation de la nature périodique du problème. Effectuons maintenant le changement de variable  $X' = x' - lp$ . Nous pouvons alors écrire :

$$u_i = \sum_{-\infty}^{+\infty} \int_{(2l-1)\frac{p}{2}}^{(2l+1)\frac{p}{2}} G_{ijk}(x - x', \omega) T_{ij} n_k(X' + lp) dX' \quad (2.18)$$

Nous appliquons alors la condition d'excitation harmonique (2.15), ce qui nous permet de regrouper les seuls termes concernés par la somme discrète infinie sous



l'intégrale sur une période unique de sorte qu'il vienne, en considérant le changement de variable  $X' = x - x'$  :

$$u_i = - \int_{-\frac{p}{2}}^{\frac{p}{2}} \left( \sum_{-\infty}^{+\infty} G_{ijk}(x - x', \omega) e^{-j2\pi\gamma l} \right) T_{ij} n_k(x' + lp) dx' \quad (2.19)$$

Nous nous intéressons maintenant aux propriétés spécifiques de ce qui nous apparaît dès maintenant comme une fonction de Green périodique, soit :

$$G_{ijk}^{per} = \sum_{-\infty}^{+\infty} G_{ijk}(x - lp, \omega) e^{-j2\pi\gamma l} \quad (2.20)$$

Arrivé à ce point, il est nécessaire de rappeler que nous n'avons accès facilement par calcul qu'à la transformée de Fourier de la fonction de Green définie en (2.16), notée  $\tilde{G}_{ijk}(k, \omega)$ . Nous remplaçons donc la fonction de Green harmonique spatiale en utilisant la transformée de Fourier :

$$G_{ijk}(x, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{G}_{ijk}(k, \omega) e^{-jkx} dk \quad (2.21)$$

Après avoir injecté (2.20) dans (2.21), on obtient :

$$G_{ijk}^{per}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i2\pi\gamma l}}{2\pi} \tilde{G}_{ijk}(k, \omega) e^{-jk(x-lp)} dk \quad (2.22)$$

Nous pouvons dès lors regrouper les termes liés à la somme discrète sous l'intégrale continue [82], il vient alors :

$$G_{ijk}^{per}(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{G}_{ijk}(k, \omega) e^{-jkx} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \left( e^{-jlp \left( \frac{2\pi\gamma}{p} - k \right)} \right) dk \quad (2.23)$$

Posons maintenant  $k' = \frac{2\pi\gamma}{p} - k$  ; on exploite les définitions des transformées de Fourier d'une série trigonométrique périodique et d'un peigne de fonction de Dirac [83]. Il vient :

$$\sum_{l=-\infty}^{+\infty} \left( e^{-j2\pi l \left( \frac{p}{2\pi} \right) k'} \right) = TF^{-1} \left( \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta \left( x' - l \frac{p}{2\pi} \right) \right) = \frac{2\pi}{p} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta \left( k' - \frac{2\pi l}{p} \right) \quad (2.24)$$

que l'on injecte dans (2.16), ce qui donne la formule de convolution suivante :

$$G_{ijk}^{per}(x) = \frac{1}{p} \int_{l=-\infty}^{+\infty} \tilde{G}_{ijk}(k, \omega) e^{-jkx} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \left( \delta \left( \frac{2\pi\gamma}{p} - k - \frac{2\pi l}{p} \right) \right) dk \quad (2.25)$$

En effectuant une convolution, on trouve finalement que :

$$G_{ijk}^{per}(x) = \frac{1}{p} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \tilde{G}_{ijk} \left( \frac{2\pi}{p}(\gamma - l), \omega \right) e^{-j \frac{2\pi}{p}(\gamma-1)x} \quad (2.26)$$

Cette forme a été introduite par Plessky et Thorvaldson [84], que l'on peut également comprendre selon Brillouin [85] comme un développement de Floquet intégrant la fonction de Bloch, maintenant adoptée pour presque tous les développements destinés à la simulation des phénomènes de rayonnement acousto-électriques dans les systèmes périodiques d'électrodes.

### 2.2.3 Excitation et Propagation sous un réseau périodique d'électrodes

La transduction piézoélectrique pour la génération et la détection des ondes électroacoustiques est réalisée en pratique grâce à des peignes interdigités, c'est à dire des ensembles périodiques d'électrodes métalliques à potentiel électrique alterné. Il est donc nécessaire de savoir simuler la contribution de ces électrodes afin de déterminer leur influence sur la propagation des ondes. Le principe des calculs consiste à déterminer la fonction de transfert électrique d'un tel dispositif.

#### 2.2.3.1 Admittance harmonique

Considérons une excitation élémentaire du réseau d'électrodes comme illustrée en figure 2.2 : une tension électrique  $\phi^m$  est imposée sur l'électrode m alors que toutes les autres sont court-circuitées.

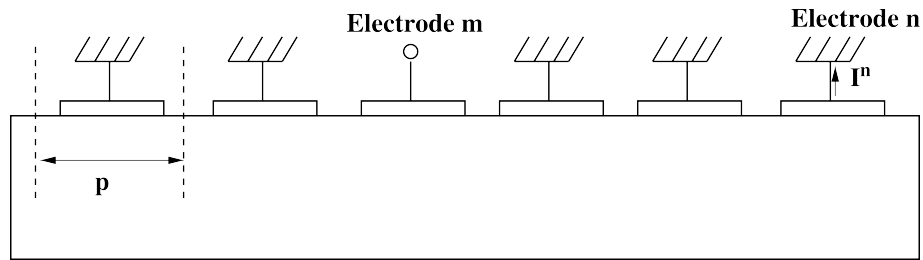


FIGURE 2.2 – Excitation élémentaire du réseau périodique d'électrodes (période  $p$ )

Si le courant de court-circuit circulant dans l'électrode n est noté  $I^n$ , l'admittance mutuelle entre les électrodes m et n, notée  $Y^{mn}$ , est définie comme suit :

$$Y^{mn} = \frac{I^n}{\phi^m} \quad (2.27)$$

En raison de la symétrie en translation de la structure, l'admittance  $Y^{mn}$  ne dépend que de la différence entre les indices m et n : elle est donc notée  $Y^{m-n}$ . En

utilisant le principe de superposition, le courant électrique  $I^n$  se déduit des potentiels électriques sous les électrodes du réseau par convolution discrète :

$$I^n = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} Y^{m-n} \phi^n \quad (2.28)$$

Le dispositif étant périodique, de période  $p$ , il est invariant pour toute translation de  $lp$ ,  $l \in \mathbb{Z}$ . Nous réécrivons (2.28) sous la forme :

$$\begin{aligned} I^n &= \sum_{m=-\infty}^{+\infty} Y^{m-n} \phi^n \\ &= \phi^0 \sum_{m=-\infty}^{+\infty} Y^{m-n} e^{-j2\pi m\gamma} \\ &= \phi^n \sum_{m=-\infty}^{+\infty} Y^{m-n} e^{-j2\pi m\gamma} \\ &= \phi^n \sum_{(m-n)=-\infty}^{+\infty} Y^{m-n} e^{-j2\pi(m-n)\gamma} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Le rapport  $\frac{I^n}{\phi^n}$  ne dépend donc pas de la position  $n$  de l'électrode. Ce rapport est appelé admittance harmonique du réseau [86] :

$$\tilde{Y}(\gamma) = \frac{I^0}{\phi^0} = \sum_{(m-n)=-\infty}^{+\infty} Y^{m-n} e^{-j2\pi(m-n)\gamma} \quad (2.30)$$

Nous voyons donc que l'admittance harmonique est une fonction périodique de période  $\gamma$  dont les coefficients de la série de Fourier correspondent aux admittances mutuelles entre électrodes. La réciprocité du quartz impose que  $Y^{m-n} = Y^{n-m}$ . L'admittance harmonique est donc une fonction paire. De plus, comme elle est périodique et de période égale à 1, elle est symétrique autour de  $\gamma = 0,5$ . Nous pouvons donc écrire :

$$\tilde{Y}(\gamma) = \tilde{Y}(1 - \gamma)$$

Les grandeurs physiques présentes dans le système sont donc toutes fonctions du paramètre d'excitation harmonique  $\gamma$ . Elles sont périodiques de période égale à 1. Nous pouvons donc envisager d'utiliser leurs transformées de Fourier pour obtenir une nouvelle formulation des différentes équations :

$$\begin{aligned}
 \tilde{Y}(\gamma) &= \sum_{(m-n)=-\infty}^{+\infty} Y^{m-n} e^{-j2\pi(m-n)\gamma} \Leftrightarrow Y^{m-n} = \int_0^1 \tilde{Y}(\gamma) e^{-j2\pi(m-n)\gamma} d\gamma \\
 \tilde{\phi}(\gamma) &= \sum_{(m-n)=-\infty}^{+\infty} \phi^{m-n} e^{-j2\pi(m-n)\gamma} \Leftrightarrow \phi^{m-n} = \int_0^1 \tilde{\phi}(\gamma) e^{-j2\pi(m-n)\gamma} d\gamma \\
 \tilde{I}(\gamma) &= \sum_{(m-n)=-\infty}^{+\infty} I^{m-n} e^{-j2\pi(m-n)\gamma} \Leftrightarrow I^{m-n} = \int_0^1 \tilde{I}(\gamma) e^{-j2\pi(m-n)\gamma} d\gamma \quad (2.31)
 \end{aligned}$$

L'équation (2.29) se présente sous la forme d'un produit de convolution dans l'espace réel ; on obtient son équivalent dans l'espace spectral des  $\gamma$  :

$$\tilde{I}(\gamma) = \tilde{Y}(\gamma) \tilde{\phi}(\gamma) \quad (2.32)$$

où  $\tilde{Y}(\gamma)$  correspond à l'admittance harmonique.

### 2.2.3.2 Modèle de la Matrice Mixte

L'admittance d'un dispositif à ondes électroacoustiques est la somme de deux types de phénomènes de natures différentes : un premier d'origine purement électrostatique, et un second d'origine électromécanique. La vitesse des électrons étant beaucoup plus grande que celle des ondes acoustiques, la réponse électrique du composant se décrit comme la superposition de ces deux phénomènes :

$$Y = Y_C + Y_A \quad (2.33)$$

La contribution électrostatique  $Y_C$  est due aux propriétés diélectriques de la structure, et se réduit à un effet capacitif inter électrodes (elle est quand même modifiée par la piézoélectricité de la structure, mais généralement, cet effet est négligeable). La contribution électromécanique  $Y_A$  est due, quant à elle, à la génération, la propagation et la détection des ondes acoustoélectriques sous les électrodes du dispositif. La simulation de la réponse électrique du composant passe donc forcément par la caractérisation des ondes engendrées par effet piézoélectrique.

### 2.2.3.3 Définition

La contribution d'une onde acoustoélectrique à l'admittance d'un dispositif est représentée localement par une matrice  $3 \times 3$ , appelée matrice mixte, dont les entrées et les sorties sont des grandeurs électriques et acoustiques [87]. Le dispositif étudié

peut être en effet décomposé en cellules élémentaires mono électrodes, toutes caractérisées par un port électrique et deux ports acoustiques comme illustré en Figure 2.3.

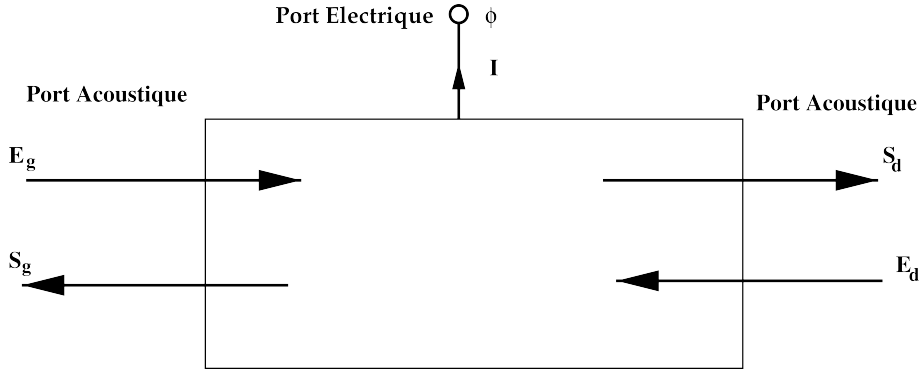


FIGURE 2.3 – Matrice mixte d'une cellule élémentaire.

La cellule est supposée traversée par une onde acoustoélectrique, pouvant se propager dans chaque direction. Les amplitudes d'ondes entrantes  $E$  et sortantes  $S$  définissent les deux ports acoustiques aux frontières de la cellule. L'état électrique est quant à lui défini par le potentiel  $\phi$  de l'électrode et le courant  $I$  qui y circule. La matrice mixte couple alors les grandeurs électriques et mécaniques comme suit :

$$\begin{pmatrix} S_g \\ S_d \\ I \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} r_g & t_{gd} & \alpha_g \\ t_{dg} & r_d & \alpha_d \\ \beta_g & \beta_d & Y \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_g \\ E_d \\ \phi \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

soit :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{S} \\ I \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{D} & \mathbf{a} \\ \boldsymbol{\beta}^t & Y \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \phi \end{pmatrix}$$

Dans les relations (2-34), les coefficients  $r_g$  et  $r_d$  sont les réflexions d'onde à gauche et à droite de la cellule  $t_{gd}$  et  $t_{dg}$  les coefficients de transmission. Ils forment la matrice de diffraction acoustique  $\mathbf{D}$ . Les vecteurs  $\alpha$  et  $\beta$  regroupent les termes de couplage électromécaniques et  $Y$  représente l'admittance élémentaire de la cellule, lorsqu'aucune onde ne pénètre dans la cellule.

Ce formalisme est très répandu dans le domaine des ondes acoustiques de surface car il permet de simuler rapidement la réponse électrique d'un dispositif, quelle que soit la complexité de sa géométrie ou de ses connexions électriques.

## 2.3 Modélisation des dispositifs à ondes de surface

Les modèles physico-mathématiques (et les outils logiciels qui en découlent) utilisés pour la simulation des composants à ondes de surface sont, pour certains, très sophistiqués. Ils sont fondés sur la théorie de l'élasticité linéaire, compliquée par l'anisotropie des matériaux, la piézoélectricité et l'inhomogénéité des milieux d'excitation et de propagation des ondes. Ces modèles sont de deux types, soit « heuristiques », soit exacts.

Les modèles heuristiques sont fondés sur des représentations phénoménologiques dont les fondements physiques ne sont pas rigoureusement calqués sur la représentation physique présentée en paragraphe 2.1. C'est le cas du modèle unidimensionnel appelé « matrice mixte » présenté plus tôt ou de son équivalent, appelé « COM » (pour coupling of modes). C'est le cas aussi des modèles de prise en compte des modes transverses, de la diffraction... Ces approches conduisent néanmoins à des résultats étonnamment proches de la réalité pour peu qu'on y introduise quelques perfectionnements.

D'autres modèles utilisent des développements mathématiques très sophistiqués, ainsi que des techniques numériques très élaborées. Pour les simulations les plus exigeantes (prise en compte de tous les phénomènes), on utilise des méthodes de types « éléments finis » et « éléments de frontières » (fondé sur des formulations intégrales et des fonctions de Green) dont les principes de base ont été décrits en paragraphe 2.2. Nous pouvons simuler alors des composants à ondes de surface ou de volume en se rapprochant au mieux de leurs natures et conditions de fonctionnement réelles

Pour mettre au point un modèle fiable du fonctionnement de la microbalance compte tenu de l'état de nos connaissances, il nous faut décomposer la simulation du dispositif en trois étapes spécifiques. Nous devons tout d'abord rendre compte de l'excitation d'ondes sous une couche épaisse de passivation, pour un transducteur fonctionnant hors de la condition de Bragg. Ceci est réalisé grâce à nos outils analytico-numériques de simulation d'ondes de surface [88]. Il faut ensuite décrire la propagation en surface chargée par le liquide visqueux, et ce grâce à un formalisme de fonction de Green. Pour finir, nous intégrons les différents éléments de l'analyse dans un calcul de matrice mixte permettant de simuler la ligne à retard dans son ensemble. Nous en déduisons les paramètres d'amplitude et de phase de façon similaire à la procédure expérimentale que nous décrirons plus loin.

La démarche est résumée sur la figure 2.4.

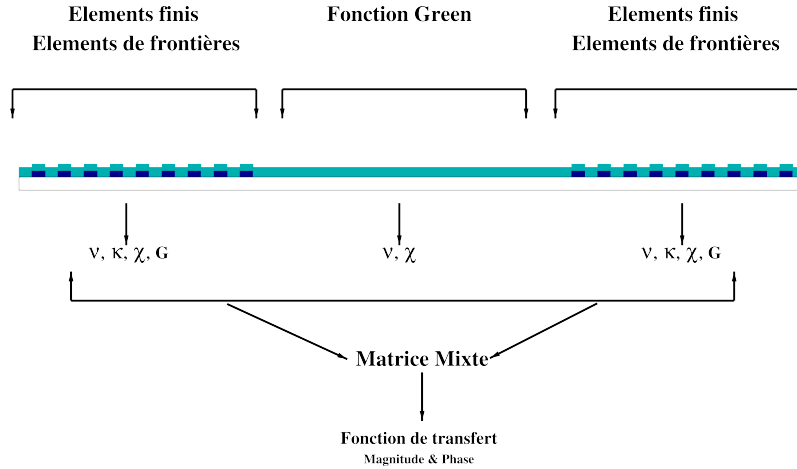


FIGURE 2.4 – Démarche type de conception et analyse de composants acousto-électriques.  $V$ ,  $K$  et  $G$  sont les vitesses ( $\text{m.s}^{-1}$ ), couplage (%) et conductance ( $\text{S.m}^{-1}$ ) des transducteurs,  $\chi$  est un paramètre d'absorption exprimé en  $\text{dB}.\lambda^{-1}$

### 2.3.1 Transducteur – excitation et détection d'ondes de Love

Comme nous l'avons laissé entendre, le transducteur fonctionne hors de la condition de Bragg. Ce régime de fonctionnement est obtenu pour une distribution d'électrodes telle que la période mécanique est quatre fois plus petite que la longueur d'ondes. Nous considérons alors que le transducteur opère en quadrature de phase vis-à-vis de la période mécanique. L'approche théorique mise en œuvre consiste à considérer une période du réseau supposée périodique infini suivant la direction de propagation. Nous calculons une admittance harmonique en supposant une excitation de même nature, permettant en particulier d'imposer les conditions d'excitation propres. Nous maillons la partie inhomogène du problème (l'électrode et sa passivation, voir figure 2.5) et l'on résout le problème du côté des éléments finis, en introduisant la contribution du substrat via une formulation d'éléments de frontière. Nous supposons que le dépôt de silice respecte le relief initial du transducteur (figure 2.5) [89].

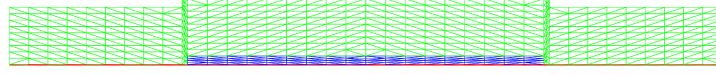


FIGURE 2.5 – Maillage d’une période mécanique du réseau d’un transducteur à 4 doigts par longueur d’onde. La passivation de silice est supposée conforme. La zone maillée en vert représente la silice, la région bleue correspond à l’électrode et l’interface liant éléments finis et de frontière est symbolisée par la ligne rouge.

Contrairement au mode de fonctionnement en régime de Bragg, il n’y a pas d’effet de dispersion ici imposant le calcul des paramètres de bande d’arrêt. Il suffit donc pour évaluer quantitativement l’efficacité de transduction de déduire de l’admittance harmonique les paramètres de phase et de couplage de l’onde sous le réseau. Ceci est effectué en analysant directement la contribution polaire de l’onde sur l’admittance harmonique comme illustré en figure (2.6).

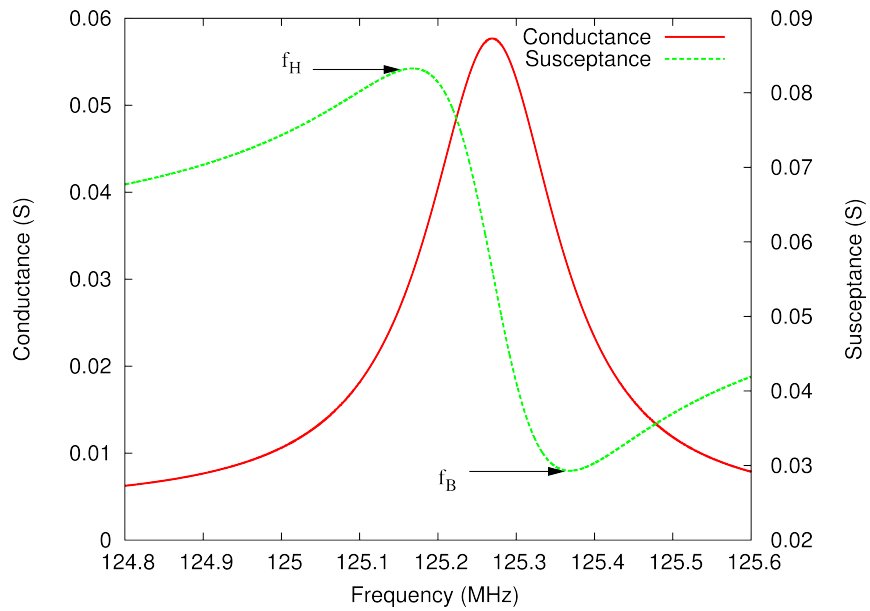


FIGURE 2.6 – Pseudo-pôle de l’admittance harmonique pour une excitation en quadrature de phase appliquée au maillage de la figure 3, configuration type des dispositifs expérimentaux ( $a/p = 0.5$ ,  $h/\lambda = 0.5\%$ ,  $p = 10 \mu\text{m}$ ,  $\gamma = 0.25$ )

Selon des travaux précédemment menés sur l’extraction de paramètres physiques de l’admittance harmonique [90], nous utilisons les relations suivantes pour définir les paramètres caractéristiques recherchés :



$$V = f_{res} \cdot \lambda \quad (2.35)$$

$$G = p\pi \frac{f_B - f_H}{f_B + f_H} (Y(f_B) + Y(f_H)) \quad (2.36)$$

$$\chi = 40 \log e \pi \frac{f_B - f_H}{f_B + f_H} \quad (2.37)$$

où  $V$  représente la vitesse de phase,  $G$  la conductance et  $\chi$  le facteur de pertes de l'onde. La définition des fréquences  $f_B$  et  $f_H$  est indiquée graphiquement en figure (2.6).  $Y(f)$  représente la valeur de l'admittance harmonique à la fréquence considérée.

### 2.3.2 Propagation à l'interface solide-solide (zone sensible)

Nous extrayons cette fois les paramètres de l'onde acoustique se propageant au niveau de la zone sensible à l'aide d'un calcul de fonction de green. Cette zone sensible correspond soit à une surface de silice (qui joue le rôle de la couche guidante), soit par une couche mince d'Or déposée sur la couche guidante. Les paramètres obtenus sont présentés dans le tableau 2.1.

Paramètres	Couche guidante	
	SiO <sub>2</sub> (2,5 $\mu\text{m}$ )	Or (0,05 $\mu\text{m}$ )
$V$ (m.s <sup>-1</sup> )	4971,65	4876,51
$\chi$ (dB.l <sup>-1</sup> )	0,76 10 <sup>-2</sup>	0,8 10 <sup>-2</sup>

TABLE 2.1 – Paramètres de propagation de l'ondes acoustique à l'iterface de la zone sensible

Nous extrayons la vitesse de phase et les pertes acoustiques associées aux différentes épaisseurs d'Or déposées au niveau de la zone sensible.

La figure 2.7 montre l'évolution de la vitesse de phase de l'onde (m.s<sup>-1</sup>) et de ses pertes (dB/ $\lambda$ ) suivant l'épaisseur de l'Or. Nous voyons que dans cette gamme d'épaisseur, la vitesse décroît de façon quasi linéaire avec l'épaisseur de couche, les pertes restant très faiblement affectées par ce paramètre.

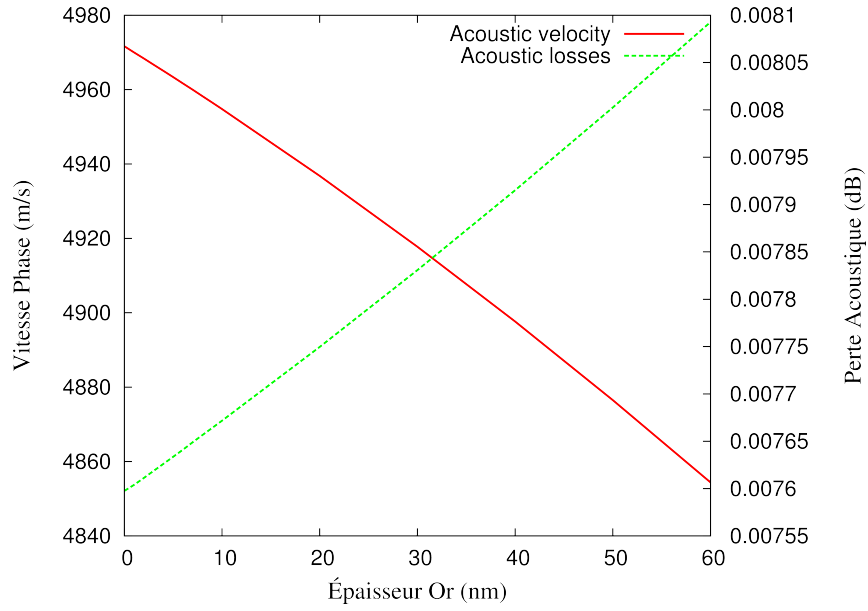


FIGURE 2.7 – Vitesse de phase et pertes acoustiques suivant l'épaisseur d'or couvrant la zone sensible

### 2.3.3 Propagation à l'interface solide-fluide

Pour optimiser le fonctionnement des capteurs à ondes élastiques guidées fonctionnant en milieux liquides, un modèle de simulation de l'interaction acoustique à l'interface solide/liquide a été développé et présenté en [91] où figurent tous les détails de l'approche théorique choisie. Dans cette partie, nous allons simplement décrire le protocole expérimental utilisé pour valider le modèle en confrontant ses résultats avec ceux issus d'expériences réalisées à l'aide d'une microbalance à ondes de Love.

La simulation de la propagation à l'interface solide/fluide a déjà été décrite amplement en [91], aussi ne nous attardons nous pas sur les définitions de base du modèle. Précisons simplement que la viscosité doit être normalisée de façon pertinente vis-à-vis du référentiel en vigueur dans les logiciels de calcul de la fonction de Green du milieu considéré. En effet, puisque toutes les interfaces du problème sont planes, nous recourons à une description simplifiée du problème permettant d'établir la réponse acoustique impulsionnelle de l'interface [92].

Nous calculons pour différentes concentrations de mélange glycérol/eau la vitesse complexe du mode dont nous extrayons la phase et les pertes acoustiques associées, utilisées en pratique pour la caractérisation du système. Nous montrons en figure 2.8 l'évolution de cette vitesse de phase et de ses pertes suivant la concentration de glycérol. Nous retrouvons bien une évolution exponentielle de ces dernières.

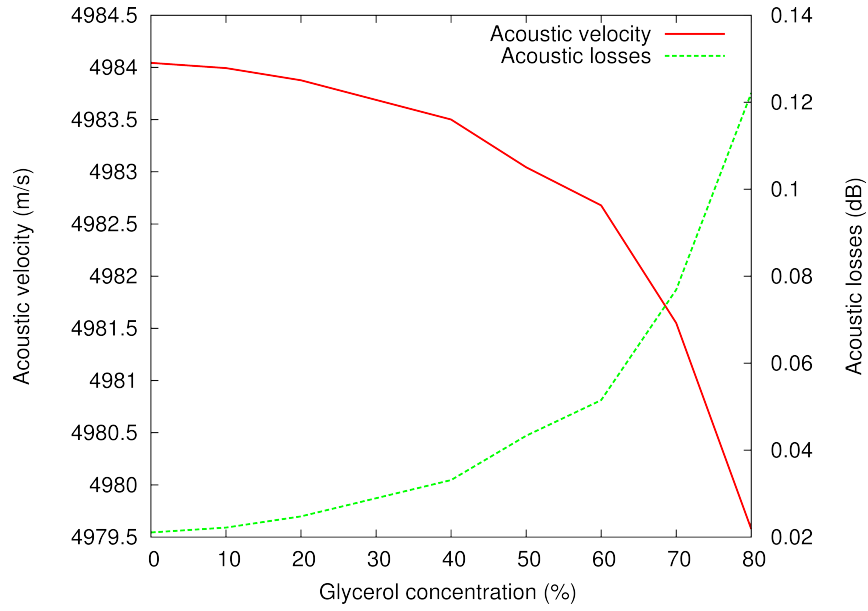


FIGURE 2.8 – Vitesse de phase et pertes acoustiques suivant la concentration de glycérol dans le mélange glycérol/eau (vitesse en  $\text{m.s}^{-1}$ , pertes acoustiques en  $\text{dB}/\lambda$ )

### 2.3.4 Modèle de matrice mixte – synthèse des éléments d’analyse

La dernière brique de notre modèle consiste à intégrer les différents éléments théoriques d’analyse des principales section du dispositif au sein d’une représentation dite de matrice mixte permettant de prévoir la fonction de transfert de la ligne à retard. Comme on l’a décrit plus haut, les paramètres de l’onde de Love sous le réseau sont extraits d’un modèle d’admittance harmonique couplant des éléments finis et des éléments de frontière. Puisque l’on suppose une ouverture acoustique telle que l’on puisse négliger des effets de diffraction, la matrice mixte [93] d’une cellule unique du transducteur s’écrit telle que :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ I \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & e^{-j\phi} & \alpha_1 \\ e^{+j\phi} & 0 & \alpha_2 \\ -\alpha_1 & -\alpha_1 & G + jB \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ V \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

où  $G$  et  $B$  sont respectivement les conductance et susceptance de l’électrode liées à la période considérée,  $\alpha$  représente le couplage électromécanique et  $\varphi$  la phase de propagation, intégrant les pertes acoustiques. De façon similaire, la surface de propagation est simplement représentée par la matrice de transfert suivante :

$$\begin{pmatrix} S'_1 \\ S'_2 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & e^{-j\phi'} \\ e^{+j\phi'} & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E'_1 \\ E'_2 \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

Les différentes régions de la ligne à retard sont alors couplées entre elles via une méthode de cascade de matrices classique [94], fournissant le résultat recherché.

Afin de valider nos démarches de simulation, nous présentons les résultats obtenus à l'aide de nos logiciels dans le but d'étudier l'influence de l'épaisseur de la zone sensible sur la propagation de l'onde acoustique.

De façon à obtenir des résultats représentatifs de la réalité, nous nous limitons à des couches sensibles de faible épaisseur (inférieure à 70 nm). En effet, une forte épaisseur se traduit également en pratique par une augmentation des pertes (viscoélasticité), qui ne sont pas modélisées par les paramètres pris en compte ici, et peuvent empêcher un bon fonctionnement du capteur.

La figure (2.9) présente la variation de la fréquence de l'onde acoustique en fonction de l'épaisseur de la couche sensible en Or.

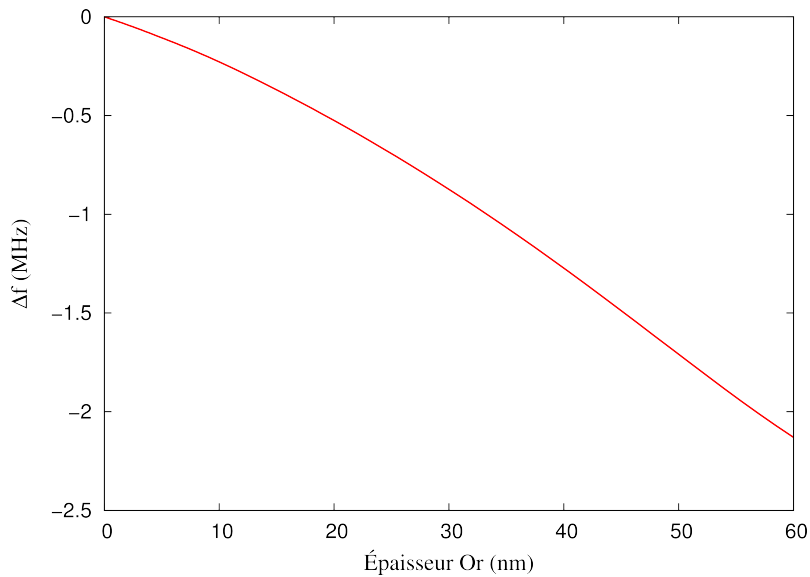


FIGURE 2.9 – Variation de la fréquence de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur de la couche sensible d'Or ( $a/p = 0,5$ ;  $h/\lambda = 0,5$  %;  $p = 10 \mu\text{m}$ ;  $\gamma = 0,25$ )

D'après cette figure, nous remarquons que le dépôt de la couche sensible d'Or se traduit par un décalage de la fréquence vers les basses fréquences et que ce décalage augmente avec l'augmentation de l'épaisseur. Nous remarquons par ailleurs que la caractéristique de l'évolution de la fréquence en fonction de l'épaisseur n'est pas parfaitement linéaire.

## 2.4 Validation expérimentale

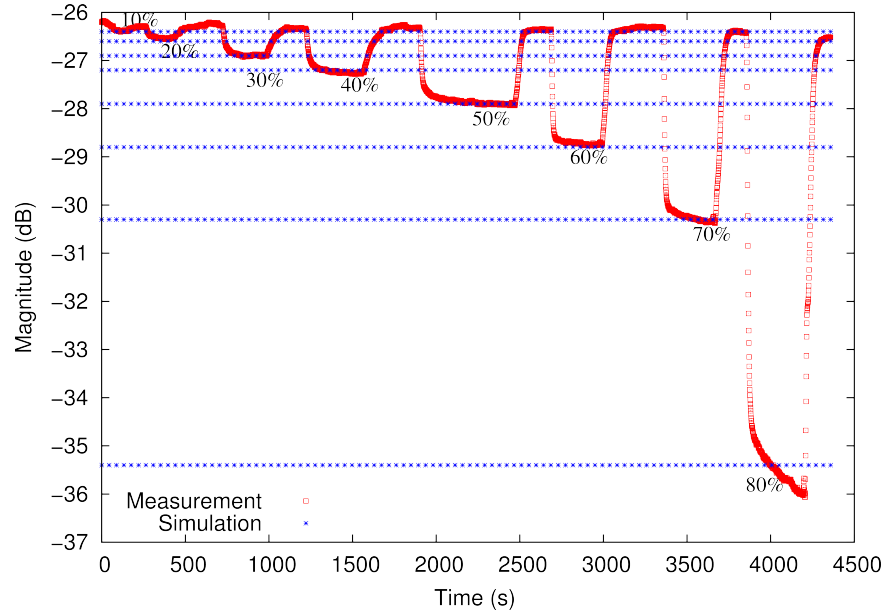
Pour valider le modèle avec le liquide, nous avons chargé la zone sensible de la ligne avec une combinaison liquide d'eau et de glycérol, en augmentant progressivement le taux de glycérol dans le mélange et en revenant systématiquement à une solution d'eau pure afin de démontrer la stabilité de la ligne de base. Nous superposons alors au résultat expérimental les prévisions de pertes d'insertion fournies par notre modèle pour une gamme de viscosité équivalente de 1 à 20 cP, comme reporté en figure (5.9).

L'accord théorie-expérience est très satisfaisant, bien que l'on puisse noter que pour les fortes concentrations en glycérol (70 %) du mélange, la stabilisation des pertes d'insertion comme de la phase de la ligne soit plus lente que pour des viscosités équivalentes inférieures à 15 cP. Nous mettons ainsi en évidence une limite de notre modèle purement linéaire qui ne tient, bien évidemment, pas compte des effets de relaxation propres aux liquides fortement visqueux.

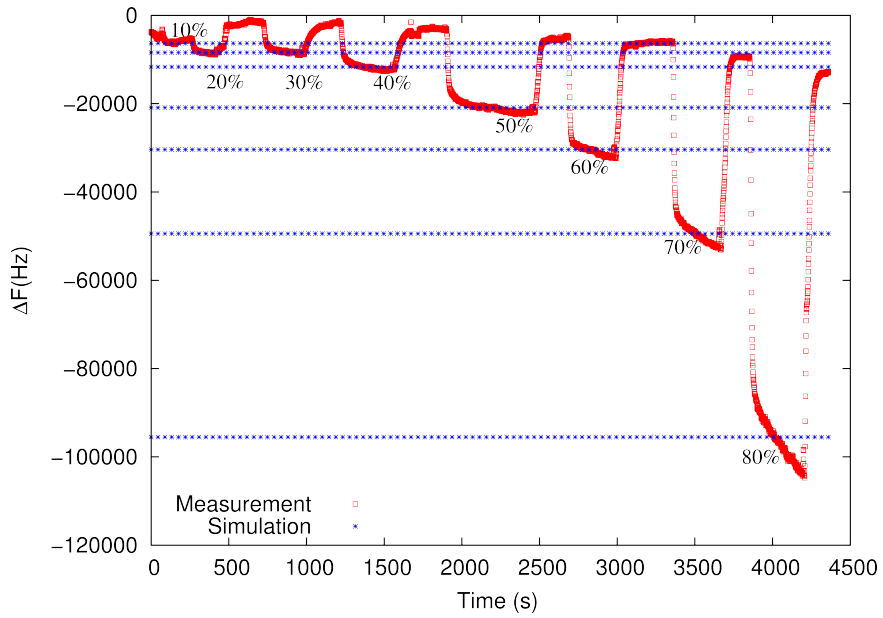
## 2.5 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons présenté les équations de propagation relatives en particulier à notre structure à ondes de Love, composée d'un substrat et d'une couche guidante. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons présenté un modèle de simulation qui permet de modéliser le comportement d'une ligne à retard en fonction des paramètres du dispositif et des différents milieux de test possibles. Ce modèle de simulation est composé de trois parties, à savoir les outils analytico-numériques de simulation des transducteurs interdigités périodiques de propagation dans les milieux stratifiés complexes et de calcul de matrice mixte.

La validation théorie-expérience de ce système de simulation nous a montré que le modèle est fidèle à l'expérience, et donne des prévisions théoriques exploitables vis-à-vis de l'optimisation de la sensibilité des dispositifs à la viscosité et de l'interprétation des résultats expérimentaux (séparation des effets de viscosité et de masse sur la vitesse de phase des lignes à retard ou la fréquence de résonance de résonateurs). Le modèle général et versatile pourra donc être appliqué à notre problème spécifique mais il peut être avantageusement utilisé pour simuler tout type de dispositif destiné à opérer en contact avec un milieu fluide.



(a)



(b)

FIGURE 2.10 – Evolution des pertes d'insertion (a) et de la fréquence de synchronisme (b) expérimentales enregistrées pour différentes concentration en glycérol du mélange glycérol/eau, superposition des données prévues par le modèle présenté plus haut



---

## Chapitre 3

# Réalisation et caractérisation des capteurs à ondes de Love

### 3.1 Introduction

L'étude bibliographique du chapitre 1 nous a montré que le capteur à ondes de Love constitue un candidat intéressant pour effectuer des mesures en milieux liquides en raison de sa grande sensibilité et de son adéquation naturelle à une telle fonction. Son absence de parties mobiles, combinée à ses faibles dimensions grâce aux techniques de fabrication de la microélectronique sont autant d'avantages supplémentaires pour cette application [27].

Nous allons présenter dans ce chapitre les dispositifs réalisés ainsi que leur caractérisation. Nous commençons par exposer les procédés technologiques utilisés pour la réalisation de dispositifs à ondes de Love. Puis nous présentons les caractérisations électriques de tels dispositifs. Enfin, nous caractérisons les dispositifs à ondes de Love vis-à-vis de la température qui peuvent perturber notablement la réponse des capteurs lors des tests expérimentaux et limiter la dynamique de la mesure. Enfin, nous présentons une étude de caractérisation d'une couche fine de polymère à l'aide de tels dispositifs.

### 3.2 Description du dispositif acoustique à ondes de Love

Le principe des capteurs à ondes de volume décrit dans la section 1.4.2 a été directement mis à profit pour réaliser des dispositifs à ondes de surface. La différence fondamentale entre ondes de volume et ondes de Love réside dans la manière de générer l'onde élastique dans le substrat piézoélectrique. Nous utilisons ici la tech-



nique des transducteurs interdigités associée à une structure de ligne à retard.

Le principe d'une ligne à retard est de générer une onde élastique et de « regarder » à une distance  $L_{cc}$  les caractéristiques de l'onde après propagation comme présenté en figure 3.1 .

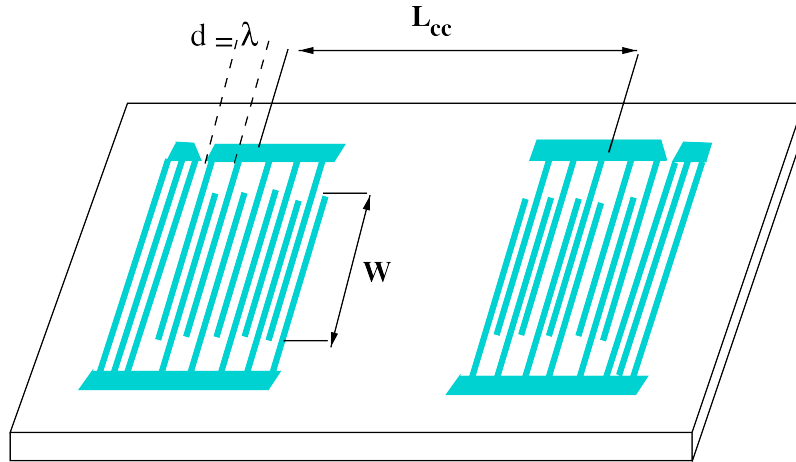


FIGURE 3.1 – Schéma d'une ligne à retard

L'onde est produite à la surface d'un substrat piézoélectrique auquel on applique une différence de potentiel sinusoïdale par l'intermédiaire d'électrodes interdigitées (IDT pour InterDigitated Transducers).

Les principales caractéristiques des transducteurs interdigités sont : la distance centre à centre  $L_{cc}$  qui les sépare, la distance de répétition du motif (la longueur d'onde qui fixe la fréquence de fonctionnement) et la longueur de recouvrement des doigts  $W$ . L'alternance du signe de la tension implique une alternance de compressions et de dilatations mécaniques dans le substrat, une onde élastique est alors produite à la fréquence d'oscillation de la différence de potentiel appliquée aux électrodes. Le retard, qui donne son nom à la ligne, est le temps  $\tau$  mis par l'onde pour se propager d'un transducteur à l'autre :

$$\tau = \frac{L_{cc}}{V} \quad (3.1)$$

avec  $V$  la vitesse de propagation de l'onde.

### 3.2.1 Structure des capteurs à ondes de Love

Les principales caractéristiques de notre ligne à retard à ondes de Love sont les suivantes (figure 3.2) :

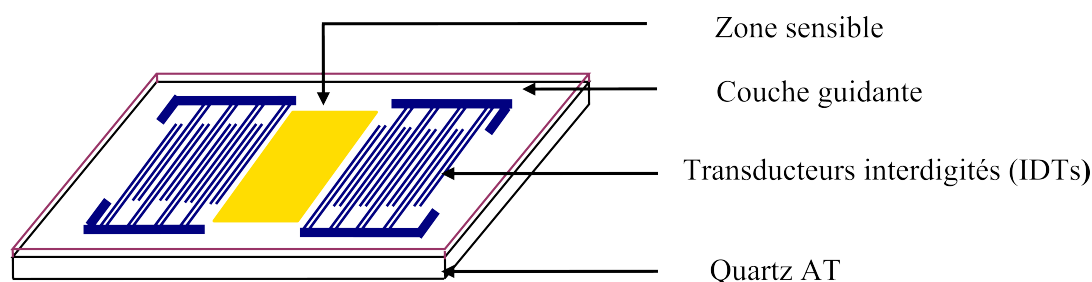


FIGURE 3.2 – Schéma d'un capteur à ondes de Love

- Le substrat piézoélectrique : le quartz coupe AT (notation (YXlt)/36 °/90 °). Cette coupe est compensée des effets liés à la température pour les ondes de cisaillement et nous permet de générer une onde transversse dont la vitesse de propagation est de l'ordre de  $5100 \text{ m.s}^{-1}$  avec un coefficient du couplage électromécanique ( $K^2$ ) de l'ordre de 0,14 %.

- Les transducteurs interdigités sont, en général, réalisés par dépôt d'une couche métallique (Al typiquement), et masquage par une couche polymérisée.

Le choix de les réaliser à base d'une couche d'aluminium est fondé sur le fait que l'aluminium présente une faible masse volumique par rapport à celle de l'or et que les IDTs à base d'aluminium sont mieux disposés à vibrer en hautes fréquences et réduisent de fait l'amortissement des ondes de surface [95].

- La couche guidante est un élément clé du fonctionnement d'un capteur à ondes de Love. Cette couche permet de confiner l'onde acoustique à la surface du capteur et ainsi de créer l'onde de Love. Les dispositifs développés dans notre laboratoire utilisent une couche de  $\text{SiO}_2$  pour plusieurs raisons :

- la célérité acoustique inférieure à celle du quartz ( $3764 \text{ m.s}^{-1}$ ),
- son caractère chimiquement inerte, et sa résistance à de nombreux traitements chimiques,
- sa compatibilité avec les milieux biologiques,
- la possibilité de fonctionnaliser sa surface,
- la faible dérive de ses propriétés avec le temps [27].

Les deux figures (3.3-a) et (3.3-b) présentent successivement l'évolution de la vitesse de propagation ainsi que les pertes acoustiques intrinsèques au mode utilisé, et l'atténuation en résultant pour la ligne à retard dans son ensemble (IDTs + zone sensible) en fonction de l'épaisseur de la couche guidante. Ces résultats sont obtenus à l'aide de notre modèle de simulation présenté dans la deuxième partie du chapitre 2.

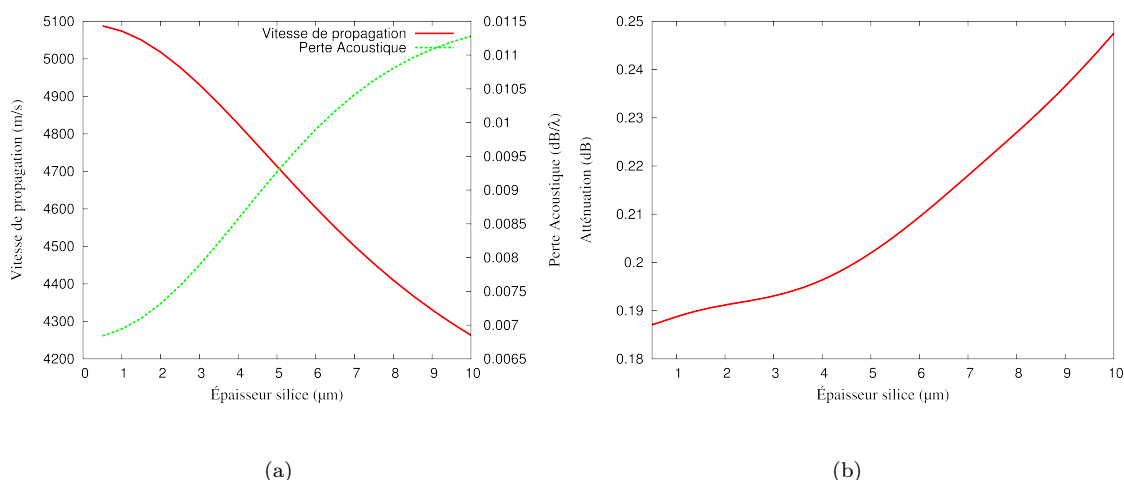


FIGURE 3.3 – (a) Vitesse de phase et pertes acoustiques suivant l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> couvrant la zone sensible, (b) pertes acoustiques suivant l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> pour une ligne à retard

Pour un dispositif composé d'un substrat de quartz de coupe AT ( $\rho = 2648 \text{ kg.m}^{-3}$ ), et d'une couche guidante en SiO<sub>2</sub> ( $\rho = 2200 \text{ kg.m}^{-3}$ ), avec une longueur d'onde  $\lambda = 40 \text{ μm}$ , nous observons que la vitesse est bien comprise entre la vitesse de l'onde de volume transverse rapide du quartz ( $5100 \text{ m.s}^{-1}$ ) et la vitesse de l'onde de volume transverse du SiO<sub>2</sub> ( $3764 \text{ m.s}^{-1}$ ).

La vitesse de l'onde diminue si l'on augmente l'épaisseur de la couche guidante, cela s'explique si l'on considère le caractère guidé de l'onde de Love. En effet, l'onde est générée dans le quartz et guidée dans la couche guidante, si celle-ci est absente, nous retrouvons l'onde de volume transverse du quartz ; plus on augmente ensuite l'épaisseur de la couche guidante, plus le « guidage » est efficace et plus on se rapproche de l'onde de volume du SiO<sub>2</sub>.

Pour une ligne à retard dans son ensemble, nous constatons que l'augmentation de l'épaisseur de la couche guidante engendre plus de pertes acoustiques. Par conséquent, le choix de l'épaisseur est conditionné par un compromis entre la sensibilité, que nous pouvons démontrer comme proportionnelle à la dérivée de la vitesse suivant l'épaisseur de la silice, et la capacité de guider l'onde acoustique (en tenant compte notamment des pertes d'insertion) ainsi que par les contraintes technologiques et particulièrement la qualité de l'interface quartz/silice.

Dans notre cas, l'épaisseur adoptée pour réaliser cette couche est de  $2.5 \text{ μm}$ . Elle ne correspond pas à un optimum de sensibilité mais évite de pénaliser les futurs dispositifs par des pertes acoustiques non négligeables liées à la propagation dans la

silice. Cette épaisseur est également atteignable couramment au sein de notre centrale technologique.

- La couche sensible a pour rôle de piéger sélectivement les espèces cibles, pour cela elle doit satisfaire aux conditions suivantes :

- avoir une affinité et une sélectivité avérées envers l'espèce cible (après l'étape de la fonctionnalisation),
- avoir une épaisseur et une rigidité connues et maîtrisées contrôlées pour ne pas engendrer trop de pertes mécaniques.

L'Or est un matériau de premier choix pour la réalisation de cette couche du fait de son inertie chimique (fonctionnalisation par la chimie des thiols et compatibilité avec la plupart des applications électrochimiques) et pour ses propriétés optiques intéressantes (guidage de plasmons de surface).

### 3.2.2 Transducteur interdigité à doigts doubles

Le type d'ondes acoustiques générées dans le matériau piézoélectrique dépend du déplacement couplé en fonction de l'orientation du champ électrique, lui-même fonction de la disposition des électrodes déposées à la surface de quartz qui forment les transducteurs interdigités .

Les transducteurs interdigités ne fonctionnent efficacement que lorsque la longueur d'onde  $\lambda$  des ondes de surface est égale à la période du transducteur ( $d$ ). Cela se produit lorsque le transducteur est excité à la fréquence de synchronisme définie par :

$$f_0 = \frac{V}{d} = \frac{V}{\lambda} \quad (3.2)$$

avec  $V$  la vitesse de propagation de l'onde.

Chaque paire de doigts d'un transducteur peut-être considérée comme une source discrète de génération des ondes de surface dans des milieux piézoélectriques, car les contraintes générées piézoélectriquement varient avec la position voisine de chaque doigt du transducteur [96]. Une simple fonction de transfert relie la tension  $U_1$  de l'onde continue appliquée entre les doigts et le potentiel électrique associé aux ondes irradiées dans chaque direction [97] :

$$\phi^\mp = \mu_s U_1 \quad (3.3)$$

où  $\mu_s$  est une constante dépendant du substrat et  $\phi^+$ ,  $\phi^-$  le potentiel associé à

l'onde se propageant à droite et à gauche respectivement. La constante  $\mu_s$  peut-être considérée indépendante de la fréquence : la réponse fréquentielle du transducteur résulte principalement des interférences entre les contributions des doigts.

Quand un champ électrique est appliqué sur le transducteur, le potentiel associé à l'onde se propageant à droite  $\phi^+$  évalué à la position  $z$  est la somme des contributions de chaque doigt :

$$\phi^+(z) = \mu_s \sum_{n=0}^{N_f-1} U_n e^{jk(z-z_n)} \quad (3.4)$$

Où  $z_n$  est la position du  $n^{\text{ème}}$  doigt excité avec la tension  $U_n$ ,  $N_f$  étant le nombre total des doigts.

L'équation (3.4) a la forme de la transformée de Fourier discrète de la séquence  $U_n$  [98]. En conséquence, la réponse fréquentielle du dispositif est proportionnelle à la transformée de Fourier de la séquence des contributions des doigts du transducteur. Si les  $N_f$  doigts identiques sont espacés périodiquement d'une période ( $\lambda = d$ ) et excités avec des tensions alternatives  $U_n = (-1)^n U_0$ , l'équation (3.4) devient :

$$\phi^+(0) = \mu_s U_0 \sum_{n=0}^{N_f-1} (-1)^n e^{-jk \frac{d}{2}} \quad (3.5)$$

La somme (3.5) est une série géométrique dont les éléments sont égaux à l'unité et s'additionnent constructivement lorsque  $\frac{k}{2} = m\pi$ , où  $m$  est un entier impair. Cette condition définit la relation entre la longueur d'onde  $\lambda$  et la période  $d$  du transducteur pour une condition d'excitation cohérente comme le montre la figure 3.4.

L'IDT excite les harmoniques impaires et les multiples impairs de la fréquence du synchronisme :  $f_m = m f_0$ . Loin de la fréquence de synchronisme, l'addition des composants des doigts individuels devient incohérente. La réponse fréquentielle est donnée par :

$$|\phi^+(X)| = \left| \frac{\sin X}{X} \right| \quad \text{où} \quad X = \frac{N\pi(f - f_0)}{f_0} \quad (3.6)$$

où  $f_0$  est la fréquence du synchronisme,  $N$  est le nombre de paires de doigts ( $N = N_f/2$ ).

Le potentiel de l'onde en fonction du paramètre  $X$  est représenté sur la figure (3.5). Nous notons que quand  $X$  est un multiple de  $\pi$ , on a  $\phi^+(X) = 0$ , résultat de l'annulation totale entre les contributions des doigts. En conséquence, l'intervalle de fréquence  $B$  entre les deux premiers potentiels nuls de chaque côté de  $f_0$  est :  $B = \frac{2}{N}$ .

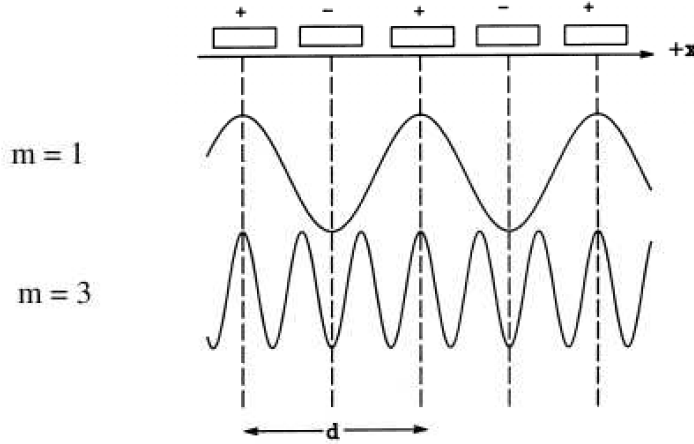


FIGURE 3.4 – Relation entre la périodicité du transducteur et la longueur d’onde des ondes générées par interférences constructives

Ainsi, la bande passante (B) est inversement proportionnelle au nombre de doigts de l’IDT.

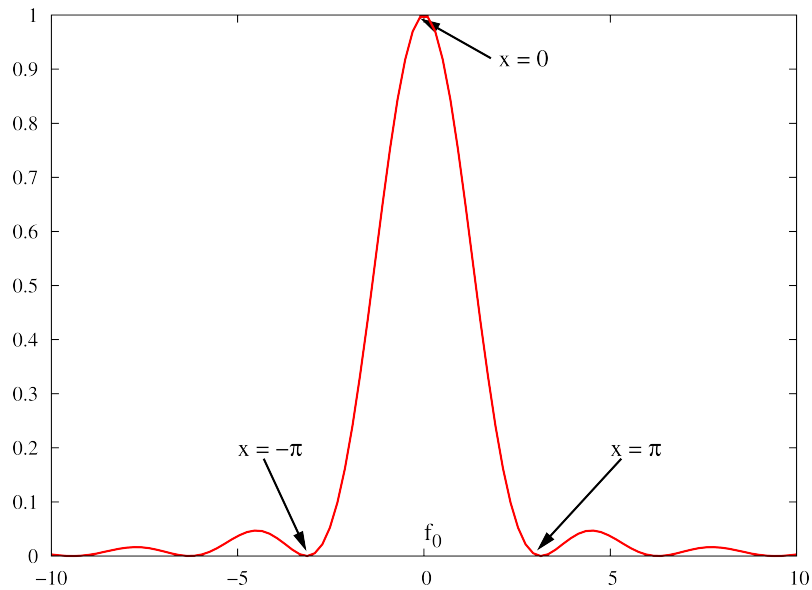


FIGURE 3.5 – Réponse du transducteur en  $\left(\frac{\sin X}{X}\right)^2$

Le fonctionnement des IDTs n’est pas un fonctionnement idéal, beaucoup d’effets secondaires le perturbent et dégradent donc la réponse fréquentielle des dispositifs SAW [99]. Parmi ces effets, nous citons la ré-émission qui est liée à la structure du transducteur. Si le transducteur est adapté en impédance avec la source, un maximum de courant circule dans les électrodes lorsque l’onde se propage sous le peigne.

Ce dernier est alors porté à une différence de potentiel (ddp) engendrant une nouvelle propagation acoustique. Le même phénomène se reproduit sur le transducteur d'émission qui ré-émet une onde qui traverse pour la troisième fois la distance inter-transducteur. Ce phénomène appelé triple transit engendre des ondulations dans la bande correspondant à des pics (généralement fortement amortis) séparés spectralement d'une fréquence de  $V/L_{cc}$ . Les phénomènes de triple transit sont éliminés en désaccordant les transducteurs. La réflexion sur les IDTs à deux doigts par longueur d'onde  $\lambda$  est due quant à elle à l'effet de Bragg. L'utilisation de structures à 4 doigts par longueur d'onde nous affranchit de ces effets de réflexion puisque leur fonctionnement s'avère loin de la condition de Bragg ( $\pi/2\lambda$  au lieu de  $\pi/\lambda$ ).

### 3.3 Réalisation des capteurs à ondes de Love

Les étapes fondamentales de réalisation de dispositifs à ondes de Love sont la réalisation des transducteurs interdigités (IDTs), le dépôt de la couche guidante de  $\text{SiO}_2$ , le dépôt de la couche sensible et l'ouverture des points de contact. La réalisation se fait à l'échelle d'une galette (wafer) de quartz de diamètre de 4 pouces.

#### 3.3.1 Réalisation des transducteurs interdigités

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 1, la génération et la détection d'une onde acoustique se propageant le long d'un solide piézoélectrique se fait généralement au moyen de transducteurs interdigités (IDTs). La structure en peigne des IDTs est réalisée par un procédé de photolithogravure sur un substrat de quartz de diamètre de 4 pouces poli simple face. La couche métallique servant à réaliser les électrodes doit être suffisamment épaisse pour présenter une faible résistance électrique, et suffisamment fine pour ne pas présenter de charge mécanique excessive pour l'onde acoustique (rupture d'impédance acoustique).

Deux méthodes technologiques existent pour réaliser les transducteurs interdigités : le lift-off et la gravure humide. Les différentes étapes des procédés mis en jeu sont présentées sur la figure 3.6.

Dans les deux méthodes, l'aluminium est déposé par évaporation thermique sous vide, ou par pulvérisation cathodique. Pour la première méthode, une résine photosensible inversible est déposée (a) sur le substrat par centrifugation. Suivent une étape de rayonnement aux ultraviolets (UV) à travers un masque et une étape de recuit d'inversion (b). La résine est insolée une deuxième fois sans masque (c). La première exposition aux UV produit la transformation du composé photosensible en un acide carboxylique et le recuit transforme l'acide carboxylique en sucre. La deux-

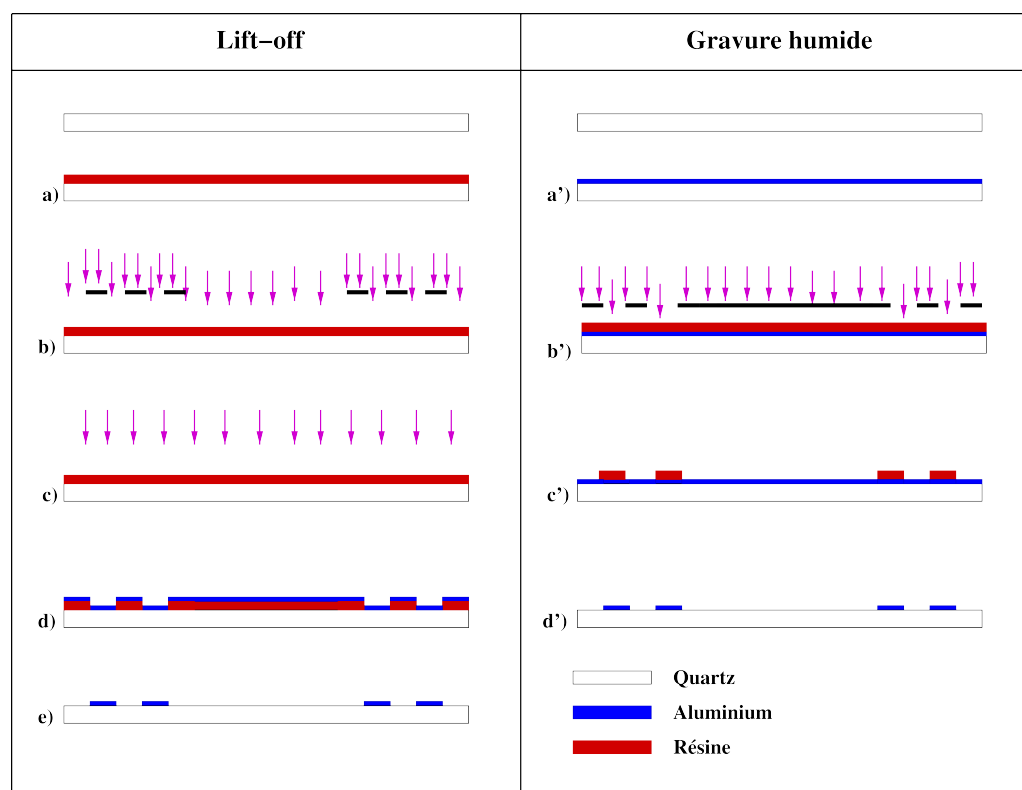


FIGURE 3.6 – Étapes du procédé de fabrication des transducteurs interdigités

ième insolation sans masque transforme le reste de la résine en acide carboxylique soluble dans une solution faiblement alcaline (le développeur).

Une couche d'aluminium de 200 nm d'épaisseur est déposée sur le substrat avec la couche de résine structurée (d). Une étape d'élimination de la résine est effectuée pour retirer la résine et ne garder que les transducteurs (e).

Pour la gravure humide, une résine photosensible positive est déposée sur la couche d'aluminium (a'), elle est insolée à travers un masque qui reproduit la géométrie des électrodes (b'). Les parties exposées aux ultra violets sont éliminées dans un bain de développement c'). L'aluminium non protégé est alors gravé et le reste de résine est dissout pour obtenir le dispositif final.

Les difficultés rencontrées lors de cette étape sont liées à la contrainte drastique du « zéro court-circuit ». En effet, les sources de court-circuit sont nombreuses. Pour éliminer celles-ci, nous identifions des précautions éliminatoires nécessaires, soit l'usage d'un masque parfaitement propre, ainsi que le maintien de la résine dans un environnement exempt de poussières pendant toutes les étapes du procédé. La présence de la moindre poussière sur le masque ou la résine peut provoquer des courts-circuits par effet de masquage lors de l'insolation et du développement. Ces



difficultés peuvent être évitées par un nettoyage minutieux du masque juste avant l'utilisation et par la manipulation des substrats sous hotte à flux laminaire durant toutes les étapes de photolithographie.

### 3.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur de la couche guidante ( $\text{SiO}_2$ )

Il s'agit d'un dépôt en phase vapeur activé par plasma, connu sous le nom de Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Le plasma permet d'apporter de l'énergie sous une forme non thermique, la réaction entre vapeur et substrat se produit à une température de 250 °C. L'un des avantages de cette technique est qu'elle permet le dépôt de couches d'épaisseur variable de matériaux conducteurs ou isolants sur des substrats conducteurs ou isolants. De plus, elle induit une très bonne couverture du substrat par une couche uniforme. Son inconvénient majeur est la possible contamination des couches par les particules du plasma. Cette étape est réalisée au Centre de Transfert en Micro et Nanotechnologies (CTMN) à Besançon.

### 3.3.3 Ouverture des points de contact

Afin de caractériser notre dispositif acoustique, une étape d'ouverture des points de contact s'impose. Cette étape est précédée par la réalisation d'un masque de résine qui va protéger les transducteurs interdigités et laisser accès à la couche d'oxide qui couvre les points de contact électrique. La gravure de cette couche est réalisée par voie sèche à l'aide d'une machine dédiée (RIE : Reactive Ionic Etching). Il s'agit d'une gravure physico-chimique qui met en jeu à la fois un bombardement ionique (effet mécanique) et une réaction chimique qui résulte de l'interaction entre les radicaux générés dans un plasma à partir d'un gaz réactif ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_4$ , ...) et la surface du substrat. Ce procédé de gravure chimique permet d'accéder à des cinétiques plus importantes et présente une bonne sélectivité mais est isotrope. Le procédé utilisé dans notre cas combine deux gaz ( $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ) avec des concentrations différentes (10 sccm, 5 sccm), une pression de 60  $\mu\text{bar}$  et une puissance de 80 W.

### 3.3.4 Dépôt de la couche sensible

La dernière étape dans la réalisation de notre capteur à ondes de surface est le dépôt de la couche sensible. Cette couche sensible peut être de nature différente ou identique à celle de la couche guidante ( $\text{SiO}_2$ ). Parmi les candidates possibles, nous trouvons les couches epoxy (PMMA [60], SU-8 [100, 101]) ou bien métallique (or). La méthode technologique dite de lift-off est utilisée ici pour la réalisation du masque de résine qui va laisser accès à la zone sensible. L'or peut également être déposé soit

par pulvérisation cathodique soit par évaporation. Le dépôt de 50 nm d'épaisseur d'or est précédé par une couche fine de chrome de 10 nm d'épaisseur pour assurer l'adhérence de l'or sur la silice.

La figure 3.7 présente le résultat final de ces étapes de procédé, chaque substrat contenant 37 capteurs acoustiques à ondes de surface, formés de deux lignes à retard identiques et parallèles, interrogeables indépendamment.

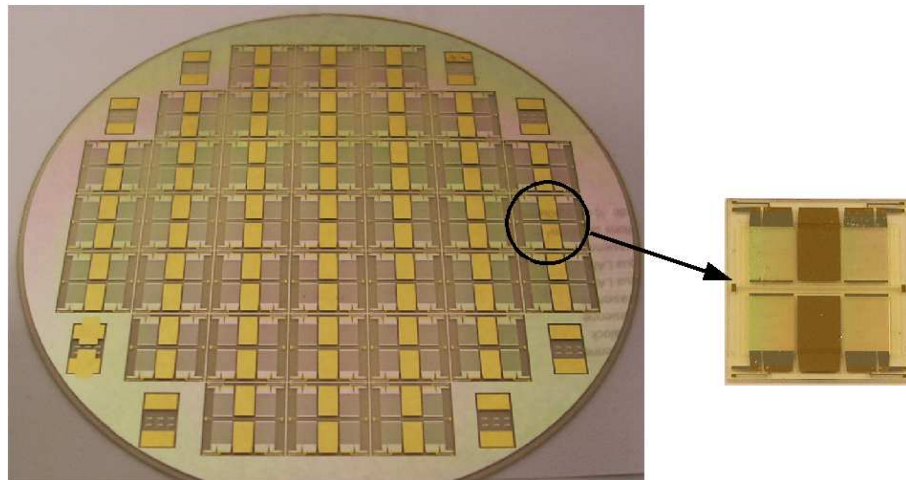


FIGURE 3.7 – Capteurs à ondes de surface de Love à l'échelle d'un wafer

À ce niveau de fabrication, nous pouvons mesurer la réponse acoustique de notre capteur au moyen d'un analyseur de réseau et entamer la deuxième étape de réalisation de notre système fluide, à savoir l'encapsulation de nos dispositifs à ondes de surface. Cette partie sera développée dans le chapitre 4.

Pour exploiter les capteurs, ceux-ci sont séparés par la découpe de la plaquette (figure 3.7) à l'aide d'une scie de précision DISCO.

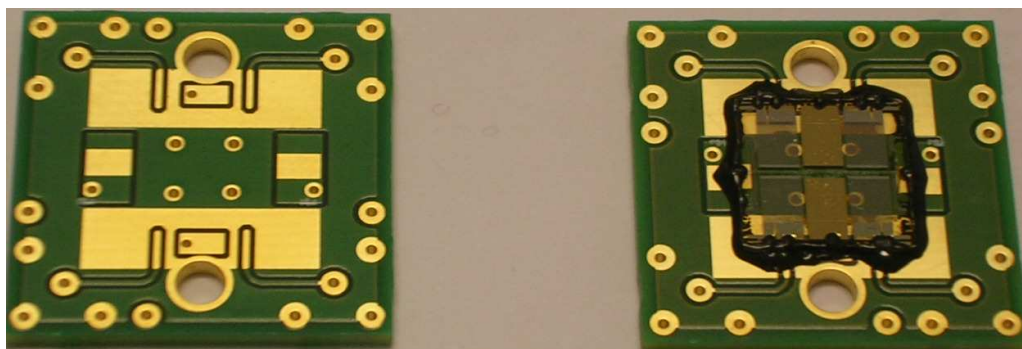


FIGURE 3.8 – Circuit imprimé (substrat FR4)(gauche) et capteur monté sur un circuit imprimé (droite)

Les dispositifs sont montés par la suite sur des circuits imprimé (FR4) (figure 3.8 gauche) qui permettent leur insertion dans la chaîne de mesure. Ce circuit imprimé est composé de pistes et de plots en Cu plaqué permettant la connexion des dispositifs à ondes de Love. Les dispositifs à ondes de Love sont immobilisés sur le circuit imprimé par un élastomère électriquement isolant, thermiquement conducteur et chimiquement inerte (Epotek H70E (A,B)). Les connexions électriques entre la ligne à retard et les plots d'or sont assurées par des fils d'or câblés par soudure thermoélastique (« wire bonding ») ou par un élastomère conducteur électriquement (Epotek H20E (A,B)) (figure 3.8 (droite)). Afin de protéger les fils de connexion et d'éliminer les réflexions des ondes parasites sur les bords du dispositifs, un élastomère est déposé tout autour de ce dernier.

### 3.4 Caractérisations électriques des dispositifs acoustiques à ondes de surface

Les variations des conditions de propagation de l'onde acoustique se matérialisent par une modification de la vitesse et une atténuation de l'onde. Pour mesurer ces grandeurs physiques, nous avons principalement deux méthodes à notre disposition : l'analyseur de réseau (Rohde & Schwarz) et une électronique d'interrogation des capteurs à ondes de surface développée au sein de notre équipe. Dans cette partie, nous présentons les caractéristiques électriques des dispositifs acoustiques à ondes de surface au moyen de ces deux méthodes [27] Les .

#### 3.4.1 L'analyseur de réseau

L'analyseur de réseau est un appareil de caractérisation permettant la mesure à diverses fréquences de la phase et de l'amplitude d'un signal électromagnétique lors de son passage dans un dispositif à analyser. Dans notre cas, nous nous intéressons aux propriétés en transmission d'un quadripôle, et plus particulièrement au paramètre  $S_{21}$  qui représente la fonction de transfert du quadripôle dont on extrait des fonctions de déphasage et de pertes d'insertion associées à la propagation de l'onde acoustique dans le substrat piézoélectrique à  $125 \pm 5$  MHz. Les réponses fournies par le dispositif nous permettent de vérifier ça bon fonctionnement et de préciser ses caractéristiques, notamment en termes de pertes d'insertion.

### 3.4.1.1 Réponse fréquentielle

La Figure 3.9 donne la réponse en transmission  $S_{21}$ , en amplitude et en phase, d'une ligne à retard à ondes de Love, sur une bande centrée sur la fréquence de synchronisme. Le minimum de pertes d'insertion apparaît à la fréquence de 125 MHz, qui correspond à la fréquence de fonctionnement attendue. Le niveau des pertes d'insertion est alors de 25 dB. La ligne de base qui correspond au niveau de bruit est rejetée à des valeurs de -50 dB. Enfin, nous pouvons noter la bonne linéarité de la phase dans toute la bande de transmission.

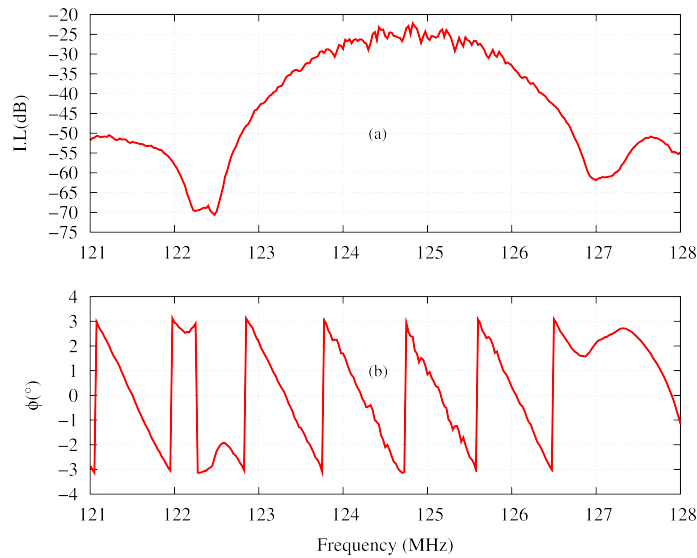


FIGURE 3.9 – Réponse fréquentielle observée à l'analyseur de réseau Rohde & Schwarz : (a) amplitude, (b) phase

### 3.4.1.2 Réponse temporelle

L'utilisation de la fonction « domaine temps » de l'analyseur de réseau permet de transposer, dans le domaine temporel, les résultats obtenus dans le domaine fréquentiel, par transformée de Fourier inverse.

La Figure 3.10 présente la réponse temporelle de la ligne à retard de fréquence centrale 125 MHz. Le pic situé à l'origine des temps (marqueur 1) correspond à l'onde électromagnétique émise lors de l'excitation qui se propage à la vitesse de la lumière, et qui est donc très peu retardée. Le pic principal de la réponse (marqueur 2) correspond à la propagation de l'onde acoustique. Ce pic est « retardé » du temps mis par l'impulsion générée par le transducteur d'entrée pour atteindre le transducteur de sortie.

Le calcul théorique de la vitesse de l'onde exploitée au sein dispositif considéré

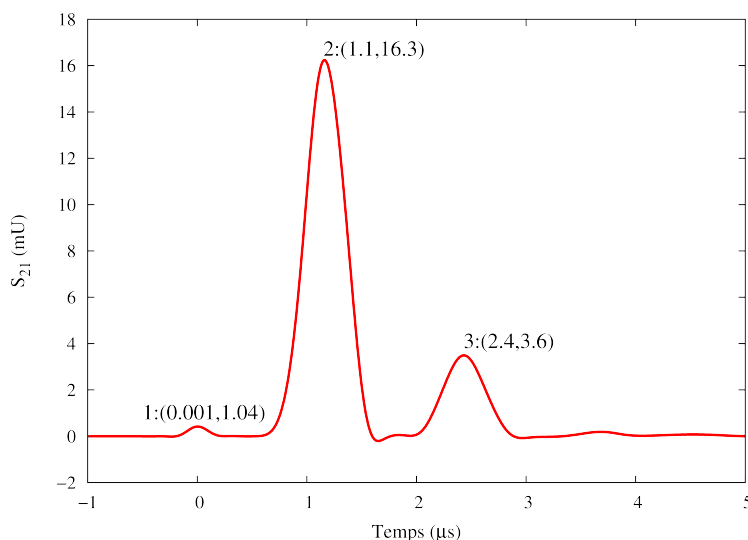


FIGURE 3.10 – Réponse temporelle observée à l'analyseur de réseau Rohde &amp; Schwarz

ici donne une valeur de l'ordre de  $5000 \text{ m.s}^{-1}$ , la distance centre à centre entre les transducteurs  $L_{cc}$  est de 5,23 mm. Le temps  $\tau$  mis pour parcourir la distance centre à centre entre les transducteurs est donc :

$$\tau = \frac{L_{cc}}{V} = 1,05 \mu s$$

Ce retard correspond bien au temps entre le signal électrostatique (marqueur1) et la principale réponse au temps indiqué par le marqueur 2. La qualification de ligne à retard prend ici tout son sens. Le troisième pic visible sur la réponse temporelle (marqueur 3) correspond à des réflexions parasites de l'onde sur les bords du dispositif. Notons que le « triple écho » n'est pas visible sur la réponse temporelle, car les transducteur ne sont pas accordés sur  $50 \Omega$  (la charge en entrée de l'analyseur de réseau). Un autre aspect à prendre en compte lors de la caractérisation électrique de ces dispositifs est le paramètre de réflexion en entrée ou  $S_{11}$ , et en sortie ou  $S_{22}$  (figure 3.11).

Il est à noter que les réponses des deux transducteurs sont identiques, ce qui montre la réciprocité de la ligne à retard à ondes de Love. Les  $S_{11}$  et  $S_{22}$  présentent une dynamique supérieure à 2 dB ce qui atteste du phénomène de conversion d'énergie électrique sous forme d'énergie mécanique. Nous voyons sur les réponses en amplitude que la ligne de base n'est pas rigoureusement nulle, signe d'une absorption d'énergie faible mais existante hors la bande (on s'attend classiquement à une fraction de dB). La dynamique est faible et nous voyons effectivement que le transducteur est médiocrement efficace, ce qui explique les 25 dB de pertes dans la bande.

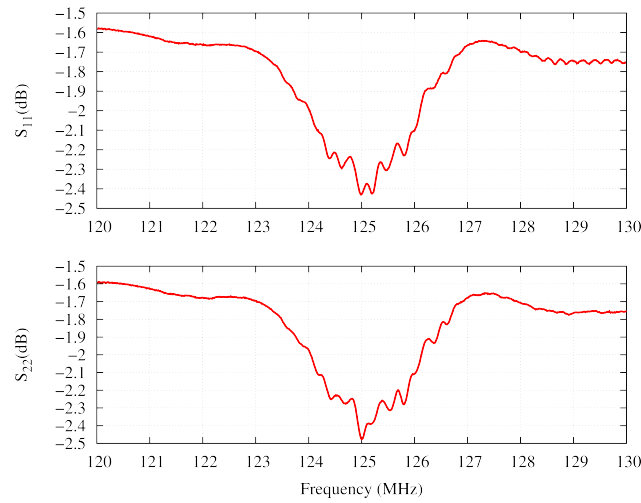


FIGURE 3.11 – Réponses temporelle en réflexion  $S_{11}$  et  $S_{22}$  sur les transducteurs d'entrée et de sortie

### 3.4.2 L'électronique d'interrogation

Les capteurs à ondes de surface sont destinés à une utilisation en dehors des laboratoires équipés de matériel de test radiofréquence (analyseur de réseau et compteurs de fréquence). Une électronique dédiée de coût réduit, simple d'utilisation et transportable doit donc être développée. Le coût réduit est aujourd'hui accessible grâce à la disponibilité de composants opérant dans la plage radiofréquence tels que les synthétiseurs de fréquence (DDS), amplificateurs et démodulateurs I/Q fonctionnant au moins jusqu'à 130 MHz et les logiciels « opensource » (uClinux). La portabilité est fournie par l'essor massif des systèmes embarqués programmables. Finalement, l'utilisation d'une interrogation en boucle ouverte (excitation du capteur à fréquence connue et interrogation de la réponse en phase et magnitude à cette fréquence) nous affranchit de l'étape fastidieuse de validation des conditions de phase et de gain sur l'amplificateur destiné à monter le capteur en oscillateur, opération qui nécessite souvent une instrumentation de teste radiofréquence pour être couronnée de succès.

Dans le cas d'une ligne à retard pour laquelle la réponse s'étend sur une large bande spectrale sur laquelle la phase est linéaire avec la fréquence, nous sélectionnons une fréquence fixe de travail correspondant à un maximum de signal acoustique transmis (minimum des pertes d'insertion) et une plage de linéarité de la phase : en effet, une adsorption de couche se comportant de façon purement rigide se traduira par une simple translation de la réponse fréquentielle du capteur vers les basses fréquences, tandis qu'une interaction viscoélastique se traduira par une translation du signal vers les basses fréquences combinée à une atténuation du signal. L'algorithme de mesure se contente donc de fixer une fréquence de travail et de lire phase

et magnitude issus d'un démodulateur. Cet algorithme n'est pas fonctionnel pour un résonateur dont la phase n'est pas linéaire avec la fréquence sur une plage de mesure suffisamment importante : dans ce cas l'algorithme de mesure doit suivre la fréquence pour laquelle la phase est égale à une valeur de consigne, simulant ainsi le comportement d'un oscillateur analogique mais considérablement plus souple d'emploi pour un utilisateur qui n'est pas familier avec les réglages d'un oscillateur.

Nous avons à ces fins assemblé (fig. 3.12) un synthétiseur de fréquence AD9851 dont la stabilité en fréquence est déterminée par la stabilité de l'oscillateur maître (25 Hz mesurés à 125 MHz sur 12 h avec un oscillateur TTL commercial), des amplificateurs servant de tampon sur les voies de référence et de mesure du capteur, avant une mesure de phase et de magnitude relative par un AD8302 précédé d'un étage d'amplification approprié. Cette électronique analogique est pilotée par un processeur Coldfire fonctionnant sous uClinux (carte SSV DNP/5280), fournissant la connectivité TCP/IP et le stockage de masse non volatile des informations acquises via les convertisseurs analogiques-numériques disponibles [102].

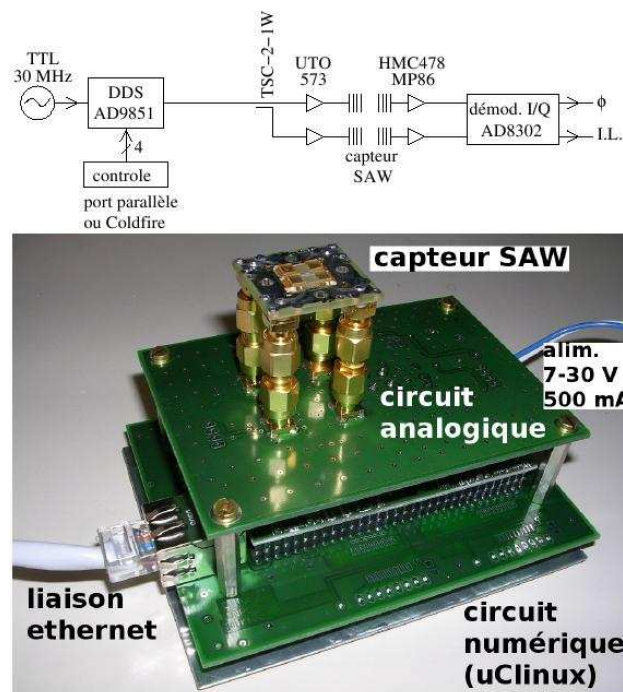


FIGURE 3.12 – Schéma de principe de l'électronique d'interrogation des capteurs à ondes de Love (plage d'utilisation :  $125 \pm 4$  MHz), et mise en œuvre de ce montage en un circuit embarqué autonome de  $11 \times 9 \times 4$  cm<sup>3</sup>

La caractéristique de la réponse acoustique du capteur SAW à l'aide de l'électronique d'interrogation représente les variations de la phase et de l'amplitude en

fonction de la fréquence (figure 3.13).

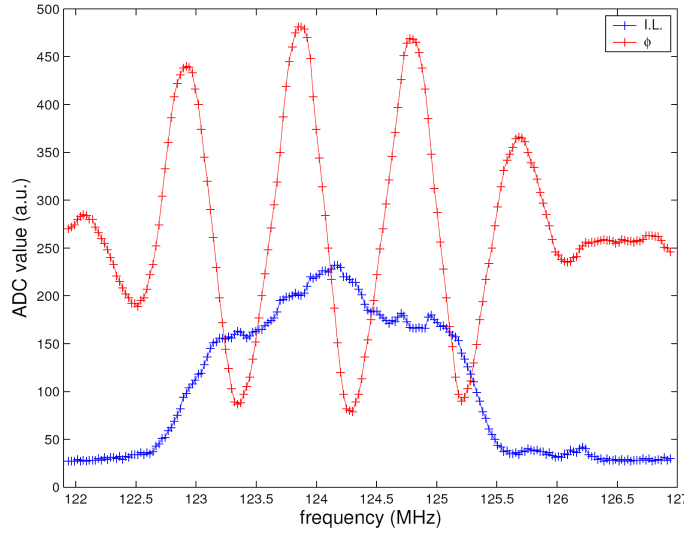


FIGURE 3.13 – Réponse fréquentielle observée à l'électronique d'interrogation

Cette caractéristique nous permet de nous assurer du bon fonctionnement du capteur et de sélectionner la fréquence de travail dans la bande passante de la ligne à retard ( $125 \pm 5$  MHz) choisie de façon à avoir une relation phase/fréquence localement linéaire.

D'éventuelles variations de la réponse acoustique se traduisent par un décalage de la caractéristique soit vers les basses fréquences (décroissance de la célérité acoustique) ou vers les hautes fréquences (croissance de la célérité acoustique). En pratique, une adsorption de masse ou une augmentation de la viscosité du fluide environnant le capteur à ondes de surface se traduit par une décroissance de la célérité acoustique. Nous choisissons donc initialement une fréquence fixe de travail où la phase en fonction de la fréquence  $\varphi(f)$  est linéaire dans la plage de fonctionnement du dispositif acoustique où les pertes d'insertion sont de -20 à -25 dB, nous observons ensuite  $\varphi(t)$  à une fréquence constante.

### 3.4.3 Sensibilité à l'effet de masse des dispositifs acoustiques à ondes de surface

Le mécanisme de détection d'espèces cibles par les capteurs à ondes acoustiques repose essentiellement sur l'effet de masse. C'est-à-dire sur le fait que tout changement de masse en surface du capteur provoque une perturbation de l'onde acoustique



et notamment un changement de sa vitesse de phase. La sensibilité de la vitesse de l'onde à l'effet de masse se définit comme le rapport de la variation relative de vitesse à la masse surfacique due au dépôt de la couche sur le chemin de propagation de l'onde acoustique [33]. La variation de vitesse se traduit par une variation de la fréquence passant ainsi de la fréquence  $f_0$  à la fréquence  $f_1$ , comme illustré en figure 3.14.

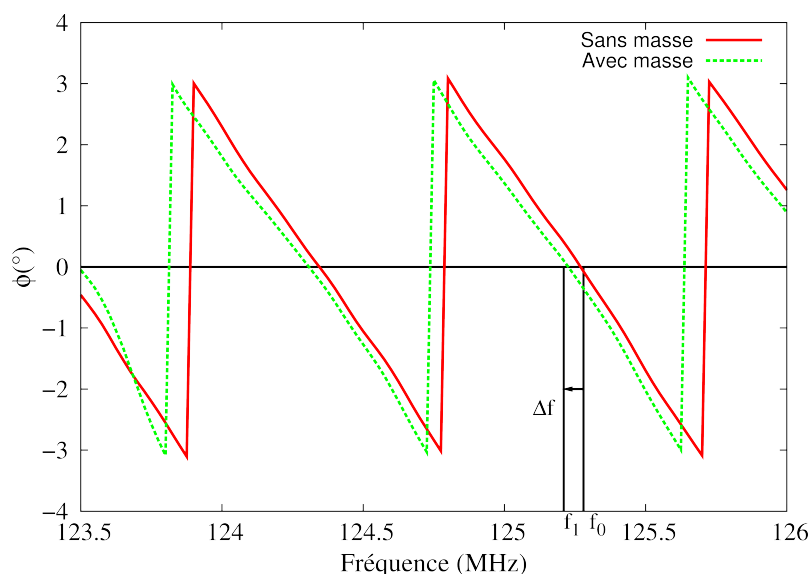


FIGURE 3.14 – Décalage de la réponse de phase en transmission suite à un ajout de masse sur le capteur

Cette sensibilité, que nous noterons  $S_m$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) peut s'exprimer ainsi :

$$S_m = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{1}{\Delta \rho_b b} \quad (3.7)$$

$$= \frac{\Delta f}{f_0} \frac{1}{\Delta(\rho_b b)} \quad (3.8)$$

$$= \frac{\Delta f}{f_0} \frac{A}{\Delta m} \quad (3.9)$$

avec  $V_0$ , la vitesse de phase du dispositif non perturbé,  $f_0$  la fréquence correspondant,  $\Delta(\rho_b b)$  la modification de la densité surfacique de masse,  $\Delta V$  et  $\Delta f$  les variations de vitesse et de fréquence, conséquences de la variation de la masse surfacique et  $\Delta m$  la variation de masse vue par le capteur.

La sensibilité à l'effet de masse est un des critères les plus utilisés pour estimer l'efficacité d'un capteur d'espèces physiques, chimiques ou biologiques à ondes acoustiques, et permet la comparaison entre des capteurs exploitant des principes différents.

La limite de détection est la variation minimale du paramètre mesuré que l'on sera capable de détecter ; la sensibilité intrinsèque du capteur est calibrée expérimentalement à  $250 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  [103] . Si nous considérons un bruit de mesure de  $0,3^\circ$ , nous atteignons alors une limite de détection de l'ordre de  $60 \text{ ng.cm}^{-2}$ . D'après [104], la phase de la ligne à retard en fonction de la fréquence satisfait la relation suivante :

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta f} = 360 \frac{L_{cc}}{V} = 3,7710^{-4} \text{ } (^{\circ}.\text{Hz}^{-1}) \quad (3.10)$$

Avec  $L_{cc}$  la distance centre à centre des IDTs en m, et  $V$  la vitesse de phase de l'onde en  $\text{m.s}^{-1}$ .

D'après les deux équations (3.9) et (3.10), la masse adsorbée est déduite comme suit :

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{\Delta f}{f.S} \text{ } [\text{ng.cm}^{-2}] \quad (3.11)$$

#### 3.4.4 Effets de température

La fréquence de l'onde de Love dépend des propriétés des différents matériaux composant la structure. Or, celles-ci sont toutes plus ou moins sensibles à la température, ce qui induit une sensibilité particulière du dispositif à cette variable. Des cycles thermiques ont été appliqués aux capteurs afin de tester leur sensibilité à la température. Le capteur utilisé est composé d'un substrat de quartz coupe AT (notation (YXlt)/36°/90°), une couche guidante de  $\text{SiO}_2$  de  $2,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur recouvrant des électrodes en aluminium et une couche sensible en or de  $50 \text{ nm}$  d'épaisseur. Le capteur se présente sous forme de deux lignes à retard afin d'effectuer des mesures différentielles.

L'expérience a été réalisée à l'aide d'un porte échantillon chauffant. La température est modifiée manuellement toutes les 10 minutes, la fréquence est mesurée à l'aide des pointes reliant le capteur à l'analyseur de réseau. La figure 3.15 présente les variations relatives des fréquences du capteur à ondes de surface en fonction de la température (de 25 à 100 °C et de 100 à 25 °C) pour les deux lignes à retard.

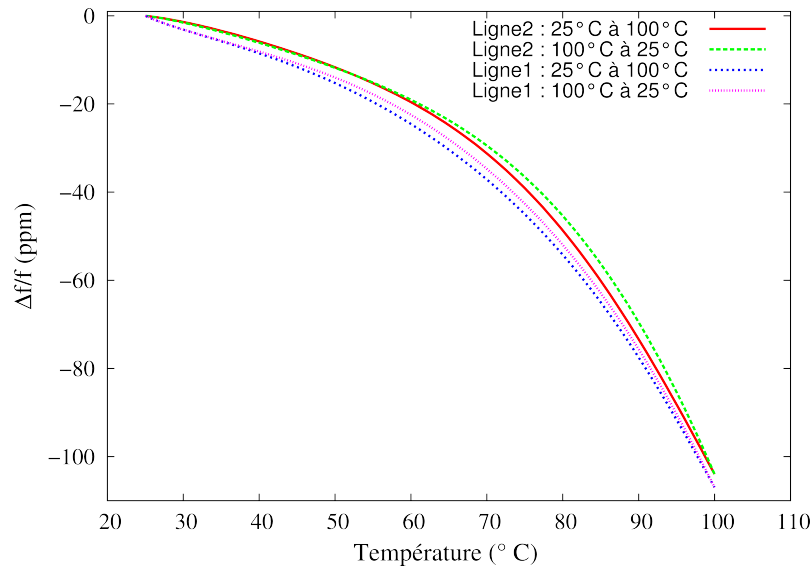


FIGURE 3.15 – Variation de la fréquence du capteur à ondes de surface en fonction de la température

La différence de variation de fréquence entre les deux lignes à retard est calculée pour chaque cycle de température. la figure 3.16 présente les résultats obtenus.

D'après les deux courbes nous remarquons que la variation de la fréquence du capteur est plus stable pendant le passage de températures élevées vers la température ambiante (25 °C) que le cas contraire. Nous remarquons également que cette courbe présente deux zones (plateaux) où la variation de la fréquence du capteur est nulle sur une plage de température de 10°C. Ces deux plateaux sont localisés entre l'intervalle 35 et 45 °C et l'intervalle 70 et 85 °C.

De 25 à 100 °C, nous avons une valeur totale de 6 ppm de la variation relative de la fréquence, signifiant que pour une température maîtrisée au K près, la limite de détection est de 0,08 ppm soit 80 ppb (10 Hz à 125 MHz), dans les zones compensées, cette limite peut être réduite d'un à 2 ordres de grandeur (0,1 Hz à 125 MHz) soit de 1 à 10 ppb sur une plage de 5 à 10 °C.

Les résultats obtenus confirment que la configuration du capteur permet de compenser les effets de température au voisinage de 35 °C et que la variation de la différence de fréquences du capteur est nettement inférieure à 1 ppm/°C.

L'utilisation des capteurs à ondes de surface en mode différentiel nous permet de s'affranchir de tous les effets environnementaux parasites vis-à-vis de notre système de mesure. Nous voyons aussi que le sens de parcours de la température a son impor-

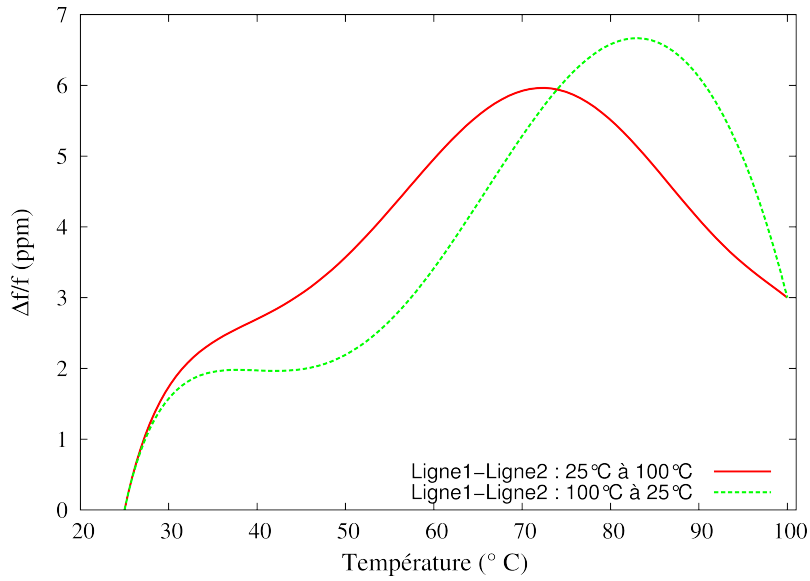


FIGURE 3.16 – Différence de Variation de la fréquence entre les deux lignes du capteur à ondes de surface en fonction de la température

tance - les effets thermiques dynamiques semblent jouer un rôle notable et doivent être quantifiés pour une estimation objective de la limite de détection imposée par la température. Néanmoins, une telle caractérisation, bien que très intéressante, dépasse sensiblement le cadre de ces travaux dans la mesure où leur influence joue un rôle d'ordre 2 par rapport aux effets statiques. Néanmoins, on se rappellera de l'intérêt de conditions de fonctionnement pour lesquelles les variations de température sont effectivement quasi-statiques (c'est à dire plus lentes que  $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$ ) et des zones de température compensés entre 35 et 45 °C d'une part, et entre 70 et 80 °C d'autre part pour repenser la limite ultime de détection du capteur.

### 3.5 Caractérisation acoustique d'une couche mince de polymère

Nous présentons maintenant une étude de caractérisation d'une couche mince de polymère à l'aide d'un capteur à ondes de surface. Cette approche consiste à évaluer les changements des propriétés acoustiques d'une couche mince de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur de résine pendant son recuit. Le but est de relier les changements de la viscosité de la couche à sa concentration en solvant.

Notre objectif est d'exploiter les caractéristiques expérimentales obtenues par l'intermédiaire d'un modèle de propagation d'ondes acoustiques pour déterminer les paramètres physiques d'une telle couche (viscosité, constantes élastique et thermoélastique, densité).

Dans la configuration particulière de nos expériences, la couche de résine contribue

au guidage de l'onde de Love enduite sur la couche de  $2,5 \mu\text{m}$  de silice. La résine en question est une résine Novolak (Shipley S1813) à base de Propylène Glycol Méthyl Ether Acétate (PGMEA) solvant.

Notre étude se déroule en deux parties : premièrement nous évaluons les pertes d'insertion ainsi que la vitesse de phase spécifique à cette couche de résine pendant son recuit. Ensuite nous évaluons la concentration du PGMEA dans la couche de résine en fonction de la température en utilisant la spectroscopie infrarouge afin de vérifier la fiabilité des résultats obtenus par la ligne à retard.

### 3.5.1 Évaluation de la concentration du solvant dans la couche de résine

À l'aide d'un porte échantillon chauffant, nous enregistrons l'évolution de la fonction de transfert de notre ligne à retard pour différentes valeurs de température. Les pertes d'insertion ainsi que les variations de fréquence sont mesurées à l'aide de pointes de test RF reliant le capteur à l'analyseur de réseau comme le montre la figure 3.17.

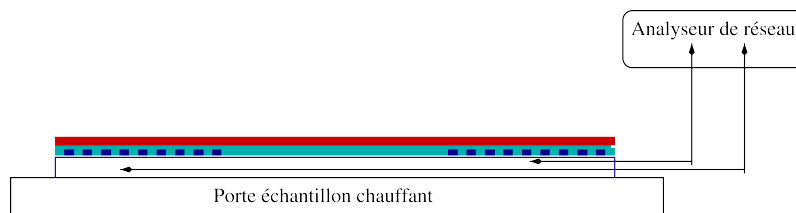


FIGURE 3.17 – Schéma de l'installation expérimentale

La figure 3.18 présente les évolutions des pertes d'insertion et de la vitesse de phase enregistrées pour différentes valeurs de températures.

D'après cette figure, Nous remarquons que les pertes d'insertion ainsi que la phase sont affectées par l'état de la résine, principalement par la concentration du solvant qui tend à diminuer tout au long du chauffage. La viscosité de la résine change de fait de l'évaporation du PGMEA. Les pertes d'insertion diminuent et la vitesse de phase augmentent avec l'augmentation de la température. Cette dernière affecte directement la concentration du solvant et modifie par conséquent l'état physique de la résine de phase quasi-fluide à solide. Ceci implique que la concentration de PGMEA conditionne les propriétés acoustiques de la résine.

Nous présentons maintenant l'évolution de la concentration du PGMEA en fonction de la température utilisant la spectroscopie infrarouge (figure 3.18).

Des spectres infrarouges en transmission ont été enregistrés à partir d'un substrat de silicium avec la couche de résine S1813 de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur dans une gamme de

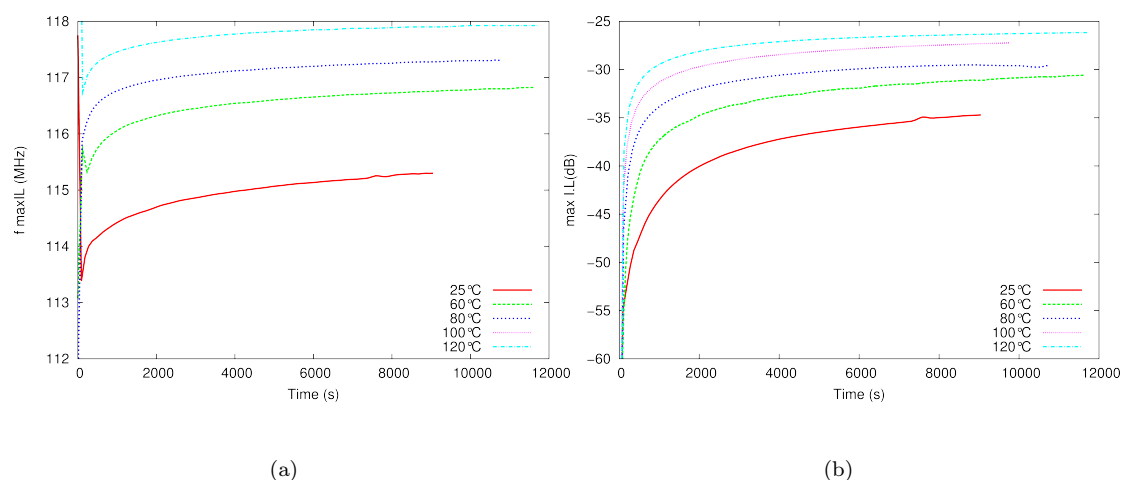


FIGURE 3.18 – Évolution expérimentale de la fréquence centrale de la ligne à retard (a) et des pertes d'insertion (b) en fonction du temps - Extrait de [100]

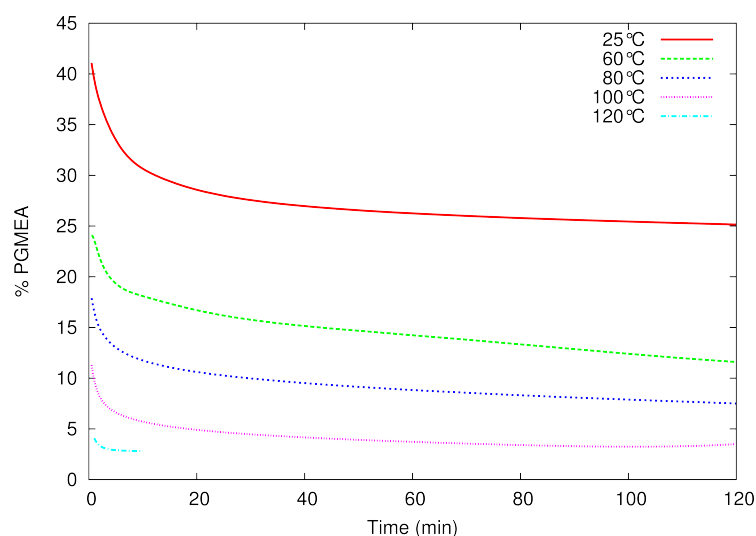


FIGURE 3.19 – Évolution de la concentration du solvant dans la résine en fonction de la température déterminée par la spectroscopie infrarouge - Extrait de [100]

mesure située entre  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (le pic d'adsorption associé au PGMEA est situé à  $1738 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres ont été enregistrés après 2 min d'enduction de la résine et 5 min de recuit sur une plaque chauffante à des températures différentes ( 60, 80, 100, et  $120^\circ\text{C}$ ).

La comparaison des deux figures 3.18 et 3.19 nous révèle la corrélation entre les informations obtenues par la mesure acoustique et les mesures par spectroscopie infrarouge.

Dans le but de montrer que le dispositif acoustique est totalement inerte ther-

miquement et que seules les modifications de la résine comptent dans le phénomène, l'évolution des pertes d'insertion et la fréquence en fonction de la température pour une ligne à retard avec une couche guidante en  $\text{SiO}_2$  seule ont été enregistrées comme l'indique la figure 3.20. La même démarche expérimentale a été suivie pour réaliser cette manipulation que celle utilisée pour le dispositif avec la résine.

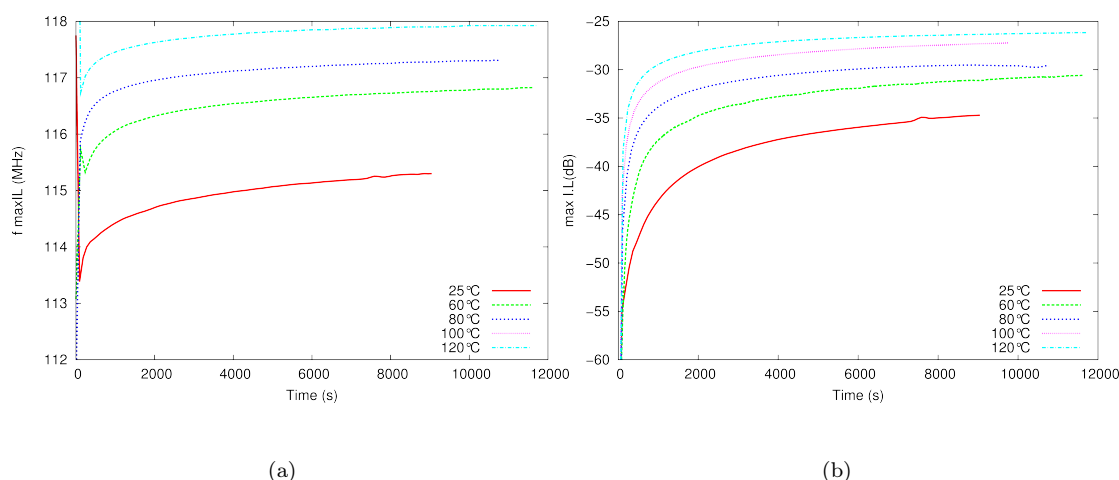


FIGURE 3.20 – Évolution expérimentale de la fréquence centrale de la ligne à retard (a) et les pertes d'insertion (b) en fonction de la température - Extrait de [100]

Les résultats obtenus confirment que seules les modifications de l'état de la couche de résine interviennent dans les variations des pertes d'insertion et la fréquence observées au niveau de la figure 3.18.

En conclusion, nous pouvons utiliser le dispositif à ondes de surface de Love pour caractériser la résine photosensible S1813 afin d'extraire ses coefficients physiques à l'aide de notre modèle décrivant les phénomènes observés.

### 3.5.2 Paramètres physiques de la couche de résine

Dans un premier temps, nous supposons que la couche de résine se comporte comme un fluide visqueux ( $C_{66} = 0$ ) pour découpler les variations de viscosité de celles liées à l'élasticité de la couche de résine. À l'aide de formalisme de fonction de Green, nous identifions l'évolution de la viscosité seule en identifiant les pertes acoustiques dans la couche de résine.

Nous avons constaté les trois faits suivants : (i) les variations de fréquences induites par les variations de viscosité sont négligeables par rapport à l'expérience (ii) les variations d'épaisseur et de masse ont un impact sur la vitesse de propagation quasi négligeable (iii) comme il n'y a pas de cisaillement dans le fluide, le guidage n'est

pratiquement pas affecté par la présence du liquide. Nous avons néanmoins conservé les paramètres de viscosité qui eux sont cohérents avec la mesure.

Nous avons alors conclu que la couche de résine devait se comporter comme un matériau élastique quasi-fluide ( $C_{66} \neq 0$ ) avec un coefficient de Poisson assez proche de 0,5 (typiquement entre 0,45 et 0,5).

Pour la masse volumique, nous avons choisi une valeur légèrement supérieure à celle de l'eau, proche de celle d'autres polymères de composition voisine ( $1200 \text{ kg.m}^{-3}$ ), de même pour la dilatation thermique et le module d'Young (1 GPa) [105].

Nous évaluons la dilatation du film et son impact sur la masse volumique. Pour cela et pour chaque température nous calculons les épaisseurs de la couche de résine et sa densité de masse en utilisant les deux formules suivantes :

$$e = e_0(1 + (T - T_0)\alpha_{11}) \quad \text{avec} \quad \alpha_{11} = 150 \text{ ppm.K}^{-1}; \quad T_0 = 25^\circ \quad (3.12)$$

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{V_{me}(T)} \quad \text{avec} \quad V_{me} = (1 + \alpha_{11}(T - T_0))^3 \quad (3.13)$$

avec  $V_{me}$  est le coefficient de dilatation thermique de la maille élémentaire.

Avec ces deux équations et le formalisme de fonction de Green, nous déduisons les coefficients des constantes élastiques de la couche de résine pour chaque température comme suit :

$$C_{ij}(T) = C_{ij0} \left( \left( 1 + \frac{1}{C_{ij0}} \right) \left( \frac{dC_{ij}}{dT} \right) (T - T_0) \right) \quad (3.14)$$

Bien que la quantité de solvant évaporée puisse notablement modifier la masse volumique, il est de toute façon plus vraisemblable de supposer que les propriétés élastiques soient les principales responsables de l'énorme variation de fréquence constatée expérimentalement, d'où l'identification des dérivés thermiques effectives des constantes élastiques de cisaillement. L'ensemble de ces mesures permet d'expliquer ce que nous avons constaté expérimentalement. En l'occurrence, nous voyons que la masse n'a que très peu d'impact sur le résultat, nous pourrions donc dire qu'ici tout n'est que viscosité et élasticité de la couche de résine.

Nous traçons par la suite les évolutions de la constante d'élasticité en fonction de la température (figure 3.21-a) et les évolutions expérimentales et théoriques de la viscosité en fonction de la température (figure 3.21-b).



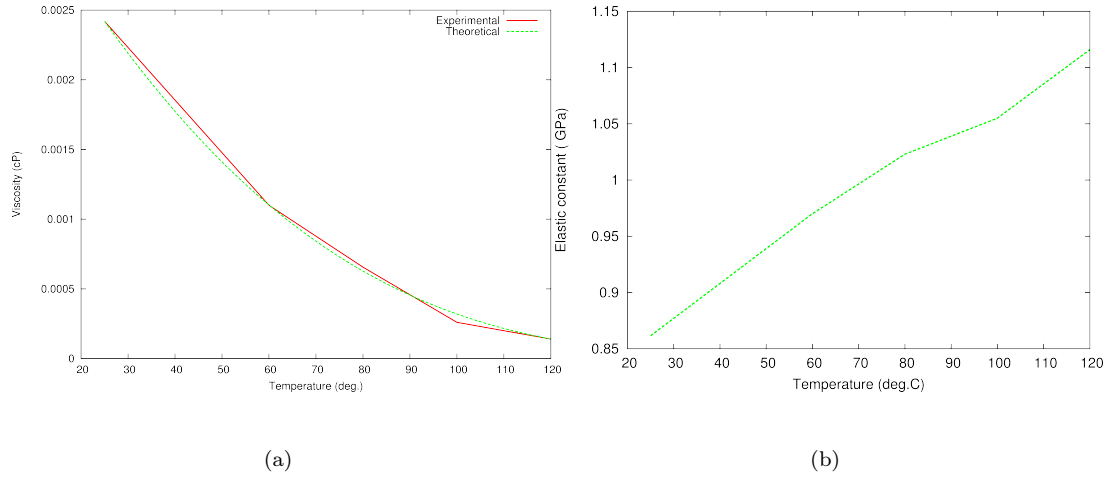


FIGURE 3.21 – Évolution de la viscosité (expérimental et théorique) (a) et la constante élastique (b) en fonction de la température - Extrait de [100]

Le modèle théorique utilisé ici est le modèle de Williams-Landel-Ferry en raison de son adéquation pour ce type de polymère [106]. Nous définissons la viscosité en fonction de la température comme suit :

$$\mu(T) = \mu_0 \exp \left( \frac{-C_1(T - T_1)}{C_2 + T - T_r} \right) \quad (3.15)$$

Avec  $\mu_0$  la viscosité,  $T_r$  la température de référence et  $C_1$ ,  $C_2$  des paramètres heuristiques ( à  $T_r = T_g$  (température de transition vitreuse) le  $C_1 = 17,44$  et le  $C_2 = 51,6$  K).

Dans notre cas  $C_1 = -8,2$  le  $C_2 = -179,4$  K et  $T_g$  donné à  $120^\circ$  pour notre résine [106].

Nous remarquons que le modèle utilisé concorde parfaitement avec nos résultats expérimentaux une fois ses paramètres ajustés.

Selon la figure 3.21-b nous déduisons la valeur de la dérivée du coefficient élastique par rapport à la température par une régression linéaire, soit :

$$\frac{dC_{66}}{dT} = 3,110^{-5} \text{ GPa.K}^{-1}$$

Cette étude nous a montré que la ligne à retard permet de faire des mesures quantitatives grâce à l'analyse associée, et qu'elle se prête bien à la caractérisation complète du comportement mécanique d'une résine déposée en couche mince. En effet, nous avons montré que les pertes d'insertion donnent une indication sur la viscosité du film que l'on relie à la concentration de solvant résine par comparaison avec les mesures IR, et surtout que les changements de propriétés du film se

traduisent essentiellement par l'évolution de la viscosité (pertes d'insertion) et du comportement élastique (fréquence) de la couche testée.

### 3.6 Conclusion

Les procédés technologiques à mettre en œuvre pour la réalisation de capteurs à ondes de surface de Love ont été présentés. Nous avons notamment souligné les critères de choix de chaque élément retenu pour cette réalisation.

La caractérisation électrique des différents dispositifs à ondes de Love, effectuée à l'aide d'un analyseur de réseau (Rohde & Schwarz), montre des niveaux de pertes compatibles avec notre application et comparables à ce qui est communément obtenu pour les autres types de dispositifs à ondes acoustiques (SAW, SH-APM). Les réponses temporelles montrent un faible niveau du pic électromagnétique (qui se traduit par un niveau de base inférieur à 50 dB), ainsi que des réflexions parasites identifiées. Nous avons également montré la faisabilité de caractériser les capteurs à ondes de surface à l'aide d'une électronique d'interrogation dédiée qui présente l'avantage d'être plus aisément miniaturisable et portable qu'un analyseur de réseau et qui se prête donc bien à des mesures de « terrain ».

Les caractéristiques intrinsèques d'un capteur à ondes de Love peuvent être déterminées par le calcul de sa sensibilité aux perturbations extérieures, et plusieurs sensibilités peuvent être définies en fonction du domaine d'application du capteur. Nous avons présenté la sensibilité à l'effet de masse, qui permet d'évaluer la variation de vitesse de propagation de l'onde de Love en fonction d'un ajout de masse sur le chemin de propagation [27]. Cette sensibilité peut être reliée à la variation relative de fréquence ou de vitesse de phase selon les équations citées auparavant. Enfin, les dispositifs à ondes de Love ont été caractérisés vis-à-vis de l'un des paramètres extérieurs les plus perturbants : la température. Cette caractérisation nous a permis d'estimer la limite de détection de nos capteurs en régimes de mesure absolue et différentiel, mettant en évidence l'intérêt de second voie pour réduire cette limite au plus bas. L'existence de deux gammes de températures pour lesquelles cette limite s'avère au voisinage du ppb (voir moins) pour une gamme de 10°C est un résultat original, susceptible de donner lieu à une protection intellectuelle.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, un des intérêts des capteurs à ondes de Love réside dans leur possible utilisation en milieu liquide du fait de la nature scalaire de déplacement mécanique correspondent le passage d'un milieu gazeux à un milieu

liquide impose quelques améliorations de notre système de mesure. Pour la suite de ces travaux, nous nous focaliserons sur la réalisation d'un système d'encapsulation des capteurs à ondes de surface en configuration capot ouvert pour faciliter l'accès à la zone sensible.

---

## Chapitre 4

# Conception et réalisation d'une cellule de mesure en phase liquide

### 4.1 Introduction

L'un des paramètres les plus importants pour les diverses applications des dispositifs à ondes acoustiques à la détection et/ou à la caractérisation de milieux, est la stabilité des paramètres de propagation de l'onde acoustique, qui déterminera le seuil de détection du dispositif ou sa résolution. Ainsi, avec un dispositif stable, toute variation d'un ou plusieurs paramètres physico-chimiques extérieurs, modifiera les caractéristiques de propagation de l'onde.

La difficulté inhérente aux applications des capteurs en milieu liquide consiste à placer le liquide sur le chemin acoustique (surface sensible du capteur), tout en évitant tout contact entre le liquide et les transducteurs interdigités. La géométrie de la cellule doit alors être adaptée au type de dispositif afin d'engendrer les plus faibles perturbations possibles vis-a-vis de la propagation de l'onde acoustique. De plus, certains produits utilisés, en particulier lors du dépôt d'une couche sensible sur le dispositif, nécessitent d'apporter un soin particulier concernant le choix du matériau de fabrication de la cellule de mesure.

La détection d'espèces chimiques et biologiques est basée sur la mesure et l'interprétation de la modification des paramètres acoustiques de l'onde en présence de la quantité à mesurer. Le principe consiste à déposer à la surface du dispositif, une couche sensible et sélective à l'espèce détectée. L'onde acoustique peut alors se coupler partiellement à cette couche sensible. L'onde acoustique est générée et détectée par les transducteurs interdigités et la séparation entre ces transducteurs définit la zone sensible. Si le liquide déposé sur la zone sensible déborde sur les transducteurs

interdigités, le signal acousto-électrique s'avère notablement atténué (courts-circuits capacitifs des peignes).

## 4.2 Transducteurs interdigités en immersion

Une modélisation des transducteurs par schéma électrique équivalent permet d'expliquer pourquoi un capteur à ondes de surface sur quartz ne fonctionne plus lorsqu'on le plonge dans un liquide.

Les matériaux entourant les peignes se comportent comme des corps diélectriques. Le schéma électrique équivalent du transducteur en immersion (figure 4.1) réduit à une période fait intervenir cinq capacités équivalentes ; une interélectrode *via* le quartz, une deuxième *via* la couche de silice, et une troisième *via* le liquide, en série avec deux capacités formées par le système électrodes-liquide *via* la silice. Cette dernière peut faire apparaître une partie imaginaire notable, rendant compte des effets de conduction dans le liquide. Il n'est pas simple d'identifier analytiquement ce système capacitif, aussi fonderons-nous notre raisonnement sur les valeurs de permittivité relative des milieux mis en jeu au travers d'un modèle simplifié de capacités en posant  $C_i = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{d}$  où  $\varepsilon_r$  et  $\varepsilon_0$  sont les permittivités relative et absolue,  $S$  la surface des électrodes et  $d$  la distance séparant les électrodes.

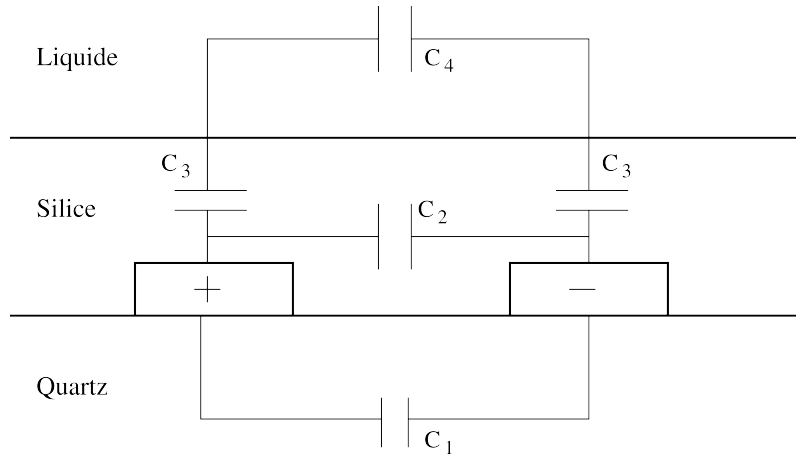


FIGURE 4.1 – Modèle électrique équivalent des transducteurs

Pour les différents matériaux on a :  $\varepsilon_r = 1$ ,  $\varepsilon_{quartz} \simeq \varepsilon_{SiO_2} = 5$  et  $\varepsilon_{H_2O} = 80$ . L'impédance électrique des capacités équivalentes étant proportionnelle à  $\frac{1}{C}$ , plus le coefficient diélectrique du matériau correspondant est élevé et plus les lignes de champ électriques y seront confinées. Ainsi, lorsque le capteur est exposé à l'air le champ électromagnétique est 5 fois plus confiné dans le quartz que dans l'air, alors que lorsque le capteur est dans l'eau, les lignes de champ sont quasiment confinées

dans l'eau. Le gain du capteur diminue de plus de 38 dB et le signal disparaît complètement.

Pour ces raisons, l'utilisation en milieu liquide des capteurs à ondes de surface nécessite une structure de localisation des fluides (appelée généralement fluidique ou microfluidique dans le reste du chapitre) sur le substrat piézoélectrique compatible avec la propagation des ondes de surface, supportant les traitements aux solvants organiques utilisés lors de la fonctionnalisation des surfaces à fins de détection d'espèces (bio)chimiques, et étanche lors de la durée d'une expérience. Nous nous imposons de plus, à des fins d'optimisation et de rendement, de développer une méthode d'encapsulation à l'échelle d'une plaquette de diamètre de 4 pouces (i.e. pas de montage individuel sur chaque puce).

Nous avons identifié deux grands ensembles de technologies compatibles avec ces pré-requis pour la réalisation de notre système d'encapsulation : les technologies polymères résistant aux solvants organiques et permettant des rapports d'aspects importants (rapport épaisseur sur plus petit motif planaire), et les technologies silicium et verre.

Dans les sections suivantes, nous présentons les techniques de fabrications utilisées au cours de nos travaux pour la réalisation de notre système d'encapsulation à l'aide de ces deux technologies et nous étudions l'influence de l'ajout de ce système d'encapsulation sur le capteur à ondes de Love.

## 4.3 Technologies polymères

Dans le domaine des microtechnologies, les polymères sont utilisés depuis très longtemps comme encapsulant en tirant partie des propriétés de conduction thermique et électromagnétique nulles. Pour nos applications de capteurs en milieu liquide, les polymères doivent protéger physiquement les IDTs et donc être imperméables. De plus, ces polymères doivent pouvoir être facilement utilisables afin d'obtenir des motifs tri-dimensionnels avec une résolution correcte. Dans notre étude nous utilisons deux types de polymères pour la réalisation de notre système d'encapsulation : un polymère photosensible, la SU-8, et le poly(diméthylsiloxane) (PDMS).

### 4.3.1 Techniques de structuration directe et technologies SU-8

#### 4.3.1.1 Historique des résines photosensibles à base d'époxy

La résine photosensible SU-8 est une formulation récente, composée principalement de résine époxy. Elle résulte de recherches dans le domaine de l'applica-

tion des polymères époxy à la micro-électronique. Les résines époxy présentent des propriétés chimiques, physico-chimiques, mécaniques, et physiques, intéressantes [107, 108, 109] : une résistance chimique et mécanique supérieurs à celle des autres résines, une excellente adhérence sur la plupart des substrats et une forte isolation électrique et thermique. Cependant, l'état d'avancement des recherches avant les années 1960 ne permettait l'obtention de polymères solides qu'après un traitement thermique de la résine initialement liquide ; traitement thermique trop sévère et long pour le domaine de l'électronique. C'est pourquoi des chercheurs se sont penchés sur une polymérisation amorcée non plus thermiquement, mais photoniquement. Ainsi, la génération des formulations époxy photosensibles allait voir le jour dans les années 1970 [110, 111]. Principalement utilisées comme adhésif, les résines époxy voient leur domaine d'applications s'élargir peu à peu aux vernis ou couches de protection puis à l'électronique et à la microfabrication par le biais de la photostructuration [108, 112, 113, 114, 115]. Les formulations photosensibles à base de SU-8 apparaissent à la fin des années 1980 avec le groupe de J. Shaw et J.D. Gelorme à IBM et elles ne cessent d'être améliorées pour leurs applications à la microfabrication [115, 116, 117].

Le développement de la résine SU-8 va suivre la demande croissante de structuration de couches épaisses à haut facteur de forme par photolithographie. Des recherches vont se poursuivre dans ce domaine, pour aboutir à la réalisation de structures tridimensionnelles (épaisseur allant jusqu'au millimètre), à flancs verticaux, avec un facteur de forme de l'ordre de 20 pour la photolithographie UV et jusqu'à 100 pour la lithographie à rayons X [118, 119, 120]. La résine SU-8 prend alors son essor dans le domaine des microsystèmes en tant que matériau bon marché, avec des propriétés de photostructurabilité inégalées (structure à haut facteur de forme avec une « simple » source UV contrairement à la technique LIGA qui impose l'utilisation d'un faisceau synchrotron) [121]. Les qualités de cette résine sont principalement dues à ses propriétés chimiques et physiques.

#### 4.3.1.2 La résine SU-8

La résine SU-8 est une résine photosensible négative utilisée à la base pour la microfabrication de moules servant à la réalisation de pièces en métal par galvanofonnage. Elle est composée de trois principaux ingrédients, à savoir la résine EPON® SU-8 (ou EPIKOTE® 157) disponible sous forme de granulés et fabriquée par Shell Chemical, le solvant gamma-butyrolactone qui permet de dissoudre la résine et d'ajuster la viscosité des formulations, et enfin le photoamorceur, un sel de triarylsulfonium, pour amorcer la réaction de polymérisation [111].

Comme indiqué en introduction de ce chapitre, la présence de corps d'épreuve liquide de propriétés diélectriques dépassant largement celles de notre substrat empêche le fonctionnement normal du transducteur par « court-circuit » diélectrique. Nous avons donc cherché à développer une cellule microfluidique sur nos puces destinées à confiner les corps à tester sur le trajet acoustique hors zones d'émission. Compte tenu de ses propriétés remarquables, nous avons choisi la résine SU-8 pour fabriquer une micro-cuve ouverte (facile d'utilisation pour des expériences de validation) d'un volume de  $10\ \mu\text{l}$  (figure 4.2) compatible avec la plupart de nos objectifs.

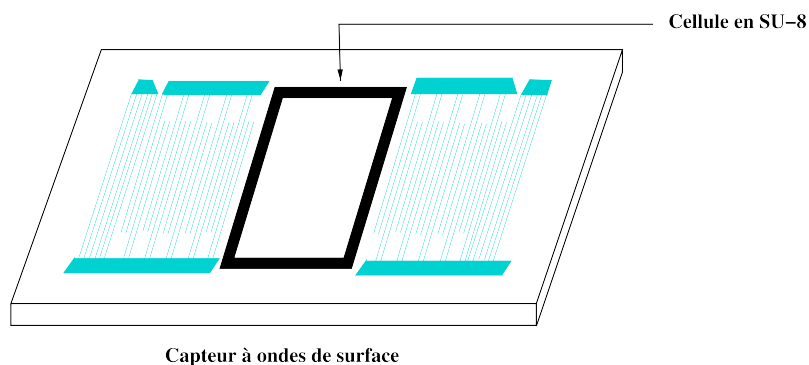


FIGURE 4.2 – Illustration de la cellule de la mesure en résine SU-8

La SU-8 possède de nombreuses qualités qui en font un matériau structural de choix pour la microfluidique. Elle est transparente, très résistante chimiquement et biocompatible [122]. En revanche, la question de l'atténuation de la réponse acoustique causée par cette résine est faiblement documentée. Elle est pourtant cruciale pour nous puisque le faisceau acoustique traverse deux zones structurées (les « murs ») dans la configuration retenue.

Afin de répondre à cette question et de trouver la configuration adéquate de la cellule de mesure, assurant une bonne étanchéité tout en limitant les pertes acoustiques, plusieurs géométries ont été réalisées en utilisant les techniques de fabrication détaillées au sein de la section suivante. Le paramètre mis en jeu pour la réalisation de nos cinq configurations est l'épaisseur des deux murs placés sur le chemin acoustique (figure 4.2). Les largeurs testées sont 80, 100, 120, 140, et  $200\ \mu\text{m}$ .

#### 4.3.2 Procédé d'utilisation de la SU-8

Après l'étape de création du masque nécessaire pour l'étape de la photolithographie qui va permettre la réalisation des cinq configurations de la cellule de mesure à tester, nous procédons aux étapes de réalisation suivantes.



Les étapes du procédé (figure 4.3) incluent le nettoyage et étuvage du substrat (sur lequel seront fabriqués les capteurs à ondes de surface), l'étalement de la résine sur le substrat, une cuisson pour évaporer le solvant, une exposition UV au travers du masque, un recuit de polymérisation et un développement.

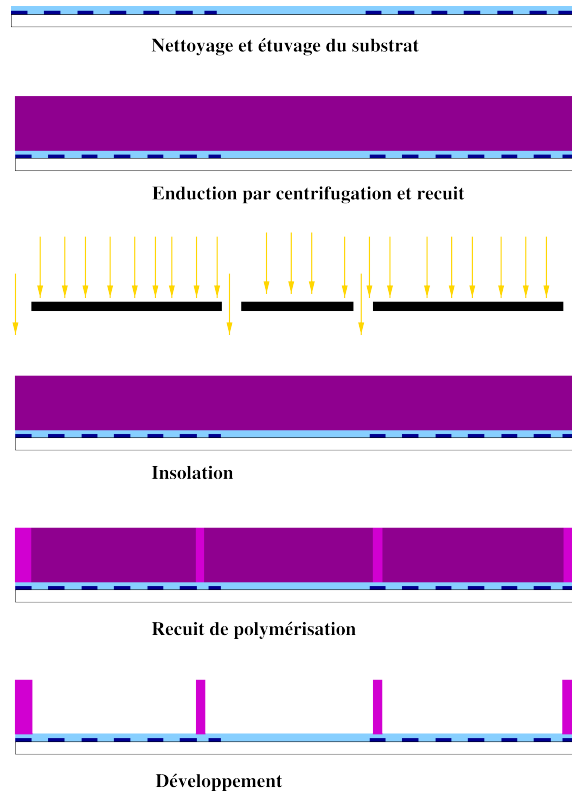


FIGURE 4.3 – Procédé de réalisation d'une cellule de mesure en résine SU-8

- Nettoyage et déshydratation : le nettoyage du substrat est effectué dans un bain de 80 % d'acide sulfurique et 20 % d'eau oxygénée (le « piranha ») puis suit l'étape de déshydratation à 200 °C. La présence d'eau est en effet très défavorable à la bonne adhérence de la SU-8 ;
- Silanisation : le substrat est ensuite enduit par un promoteur d'adhérence (HMDS), puis porté à 120 °C durant 2 minutes ;
- Enduction de la résine : la résine SU-8 : 2075 (NANO<sup>TM</sup> SU-8 2000 Microchem) est déposée sur le substrat par centrifugation (spin-coating) à l'aide d'une tournette, dont les paramètres de rotation et d'accélération sont fixés en fonction de l'épaisseur de résine souhaitée. L'épaisseur du film SU-8 photosensible dépend à la fois de la viscosité de la résine et de la vitesse de rotation. L'enduction de couches épaisses (supérieure à 50  $\mu\text{m}$ ) produit des effets de bord engendrant un surplus de matière sur la partie externe des substrats. Afin de minimiser ce phénomène, une durée importante d'étalement de la résine est nécessaire. En

effet, la présence du surplus dégrade le contact entre le masque et le film SU-8 lors de l'étape d'exposition et engendre des effets de diffractions néfastes à la fiabilité du transfert des motifs du masque.

Dans notre cas, environ 3 ml de résine sont déposés de manière statique sur le substrat, puis un premier cycle d'étalement à  $300 \text{ tr.min}^{-1}$  avec une accélération de  $100 \text{ tr.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$  est effectué. La vitesse est stabilisée durant 60 secondes, puis une seconde accélération de  $300 \text{ tr.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$  est appliquée jusqu'à atteindre une vitesse de  $1400 \text{ tr.min}^{-1}$ , vitesse qui sera maintenue durant 60 secondes afin d'obtenir les  $120 \text{ }\mu\text{m}$  de résine désirés [27];

- Recuit de la résine : ce traitement thermique permet l'évaporation du solvant contenu dans la formulation SU-8 photosensible. Cette étape se réalise en chauffant à une température à la fois supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de la résine SU-8 afin d'améliorer la diffusion du solvant au travers du prépolymère, et supérieure à la température d'évaporation du solvant (de l'ordre de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  pour le gamma-butyrolactone). La température généralement utilisée est de  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'homogénéité de l'épaisseur du film solide sera fonction non seulement de la qualité de la couche déposée, mais également de l'horizontalité des plaques chauffantes.
- Insolation : afin d'amorcer la réaction de polymérisation, le film SU-8 photosensible doit subir une exposition à la lumière UV. La dose d'irradiation est ajustée en fonction de l'épaisseur du film et des propriétés de réflectivité du substrat. Elle est le produit du temps d'irradiation et de l'intensité de la lumière UV (à  $365 \text{ nm}$ ). Dans le cas des films de fortes épaisseurs, l'énergie à fournir est relativement importante. Il existe une dose d'énergie critique [123], pour laquelle une bonne partie de la dose d'énergie est absorbée en surface et forme une pellicule surfacique dure. L'insolation, dans notre cas, s'effectue avec un aligneur double face EVG 620 (lampe UV à mercure, donc multilongueur d'ondes dont la raie principale I se situe à  $365\text{nm}$ ). L'énergie utilisée pour une couche de  $120 \text{ }\mu\text{m}$  est de  $400 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .
- Recuit : ce second traitement thermique améliore la polymérisation de la SU-8; il s'agit de l'étape de propagation de la polymérisation. Cette dernière induit une densification du réseau (augmentation du degré de réticulation) et également une meilleure adhérence sur le substrat.
- Développement : la résine insolée est ensuite développée de manière à révéler les structures. Cette phase repose sur la dissolution de la SU-8 non polymérisée dans un solvant, tel que le Propylène Glycol Méthyl Ether Acétate (PGMEA).

Afin de diminuer le temps de développement, une légère agitation est appliquée. Après nettoyage dans un second bain de PGMEA, les structures subissent un rinçage à l'éthanol. Le temps de développement doit-être surveillé pour éviter un surdéveloppement qui aboutirait à des problèmes de décollement des structures.

- Recuit de densification et relaxation : ce dernier traitement thermique est important dans notre cas, il permet d'améliorer la réticulation du polymère et de diminuer la concentration de solvant dans la résine SU-8 structurée et par conséquent d'améliorer la réponse acoustique du capteur à ondes de surface [124]. Ce recuit est effectué dans une étuve à une température de 60 °C pour une durée de 12 heures.

De plus, si des fissures induites par le stress apparaissent après le développement ou après le recuit de polymérisation, le recuit de densification, qui s'effectue à une température supérieure à 120 °C (typiquement entre 100 et 200 °C) de manière à obtenir une mobilité des chaînes de polymères, permet de les atténuer voir de les supprimer par relaxation du réseau densifié. Une attention particulière doit-être apportée lors des traitements thermiques afin d'éviter des chocs thermiques, fatals pour les structures.

Chacune des étapes citées a fait l'objet d'études pour optimiser le procédé d'utilisation de la SU-8, principalement pour diminuer les temps de recuit tout en conservant une polymérisation suffisante à la tenue des structures.

### **4.3.3 Caractérisation des dispositifs**

#### **4.3.3.1 Observations des dispositifs par Microscope Électronique à Balayage (MEB)**

La figure prise par Microscope Électronique à Balayage (MEB) (figure 4.4) présente l'image d'un capteur à ondes de surface avec la cellule de mesure en SU-8 après le découpage du substrat, chaque substrat contenant 35 capteurs acoustiques à ondes de surface avec les cinq configurations de la cellule de mesure (14 lignes à retard pour chaque configuration). Cette figure révèle que les murs délimitent bien la zone sensible sans déformations des murs SU-8 de 120  $\mu\text{m}$  de hauteur.

L'adhérence de la résine SU-8 structurée est démontrée par la résistance de ces structures à toutes les étapes de développement et de séchage ainsi qu'à l'étape de découpe à la scie, vu qu'un jet d'eau est utilisé pour le refroidissement de la scie durant la découpe.

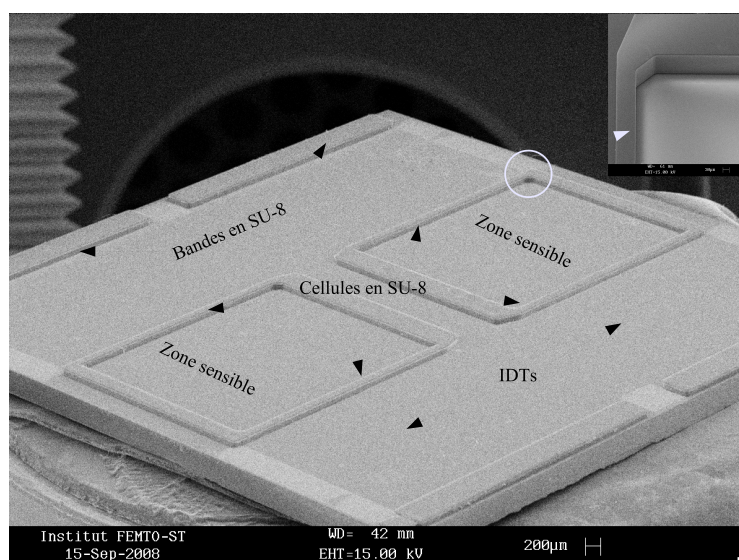


FIGURE 4.4 – Capteurs à ondes de surface de Love avec la cellule de mesure en résine SU-8

L'étanchéité de notre système de mesure a été prouvée par un test de fluide en utilisant l'eau, l'éthanol et l'acétone comme des solutions tests.

Ces tests de validation ont consisté à déposer une gouttelette de 7  $\mu\text{l}$  de volume de la solution test au niveau de la cellule fluide à l'aide d'une micropipette. L'évolution de la réponse acoustique du capteur à tester se fait à l'aide de l'analyseur de réseau Rohde & Schwarz. La durée de chaque test est de 120 min pour l'eau et 30 min pour l'éthanol ainsi que l'acétone.

#### 4.3.3.2 Réponse acoustique des dispositifs avec la cellule de mesure

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur des murs de SU-8 placés sur le chemin de l'onde acoustique, nous mesurons la réponse électrique des différents dispositifs à l'aide de l'analyseur de réseau Rohde & Schwarz.

Le tableau suivant (4.1) présente le minimum de pertes d'insertion à la fréquence de synchronisme des capteurs à ondes de surface pour les différentes configurations de la cellule de mesure avant et après le dépôt de cette dernière. Ces résultats présentent la moyenne de 14 dispositifs pour chaque configuration.

Largeurs murs ( $\mu\text{m}$ )	80	100	120	140	200
Pertes d'insertion (dB)					
Sans cellule de mesure	23,4	22,7	21,6	22,7	23,6
Avec cellule de mesure	30,2	31,4	32,4	33,6	36,1
Pertes de SU-8	6,8	8,7	10,8	11	12,6

TABLE 4.1 – Influence de l'épaisseur des murs de SU-8 sur la propagation de l'onde acoustique

D'après ce tableau nous remarquons que les murs de  $80\ \mu\text{m}$  présentent les plus faibles pertes acoustiques et que ces pertes augmentent avec la largeur des murs.

La Figure 4.5 montre la réponse en transmission  $S_{21}$ , en amplitude, des capteurs à ondes de surface pour les cinq configurations de la cellule de mesure.

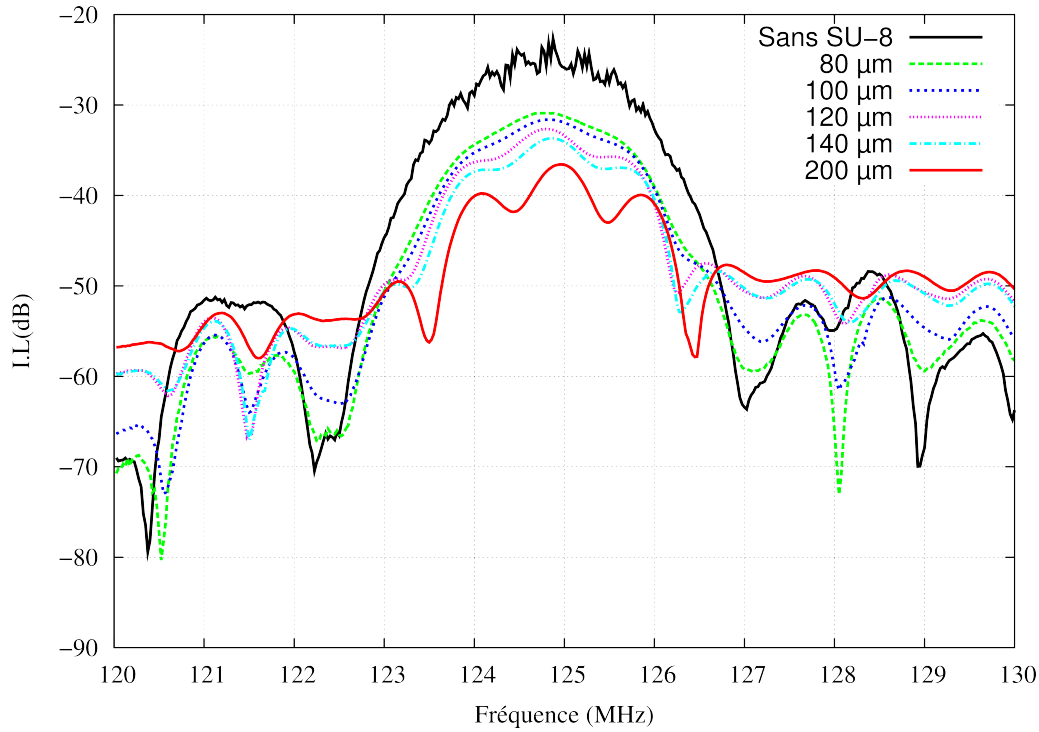


FIGURE 4.5 – Fonction de transfert des capteurs à ondes de surface pour les cinq cellules de mesure en SU-8, comparaison avec celle du capteur à surface nue

D'après cette figure, qui montre l'effet de la présence des murs de résine SU-8 avec différentes largeurs sur le chemin acoustique, nous constatons que l'onde acoustique est significativement affectée par la présence des murs et que les pertes d'insertion augmentent avec l'augmentation de ces largeurs. Nous remarquons également que les réflexions des ondes acoustiques sur les murs sont d'autant plus remarquables que la largeur des murs croît, cet effet est traduit par trois lobes au niveau du lobe central de la réponse acoustique (la forme de  $(\sin x/x)^2$ ) (distance spectrale entre lobe  $\simeq 1\text{MHz}$ ,  $V_{Love} \simeq 5100\text{ m.s}^{-1}$ ) .

Nous observons également sur la réponse du capteur avec cellule de mesure la disparition des réflexions sur les bords du dispositif observées sur la réponse du capteur sans cellule de mesure. Les contributions résonnantes dues aux réflexions sur le bord des puces sont donc totalement absorbées par les murs qui empêchent ainsi toute conjugaison de phase indésirable. Cela simplifie par ailleurs le montage de nos puces

qui ne nécessitent de faire aucune opération supplémentaire en ce sens ( pas de colle d'adsorption nécessaire).

Selon ces résultats, la première configuration avec des murs de  $80\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur a été choisie pour réaliser notre système de mesure. Cette configuration présente un niveau acceptable de pertes d'insertion (32 dB) et une excellente propriété d'étanchéité.

Après les étapes de caractérisation, les dispositifs sont montés sur des circuits imprimé (FR4) (figure 4.6) afin de les utiliser pour la détection des espèces (bio)chimiques en milieu liquide, cette partie étant l'objet de notre chapitre (5).

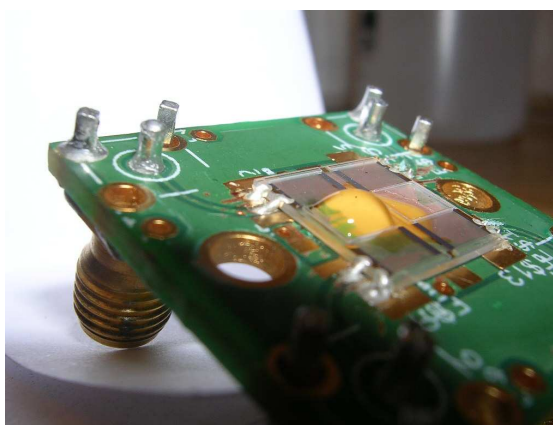


FIGURE 4.6 – Capteur à ondes de surface de Love avec la cellule de mesure

Dans cette partie, nous avons présenté les démarches de fabrication d'un système de mesure en milieu liquide à base de résine SU-8 ainsi que les résultats de ses caractérisations électriques. Cette approche a permis d'atteindre notre objectif de mise au point d'un système de mesure étanche avec pertes acoustiques de l'ordre de 30 dB grâce à une méthode de fabrication à l'échelle d'un substrat de diamètre de 4 pouces. En revanche, l'utilisation de ce système pour la détection d'espèces (bio)chimiques a révélé sa fragilité et donc sa limite. Cette fragilité se révèle critique dans les étapes de nettoyage, la fonctionnalisation de la zone sensible qui précède l'étape de la détection ainsi que les précautions qu'il faut prendre en conséquence pour éviter la détérioration du système. De plus, l'utilisation d'une configuration qui délimite seulement la zone sensible et ne couvre pas les IDTs pose un problème de court-circuit capacitif des peignes dans le cas de débordement de la goutte ( $10\text{ }\mu\text{l}$ ) déposée au niveau de la zone sensible vers les IDTs.

Afin de palier ces inconvénients, nous avons développé une cellule de mesure

réalisée en matériaux polydiméthylsiloxane (PDMS) avec une nouvelle configuration [125]. Cette configuration consiste à protéger les transducteurs interdigités (IDTs) du capteur à ondes de surface en utilisant des capots fermés en PDMS au niveau des IDTs et en même temps ouverts au niveau de la zone sensible comme illustré en figure (4.7 )

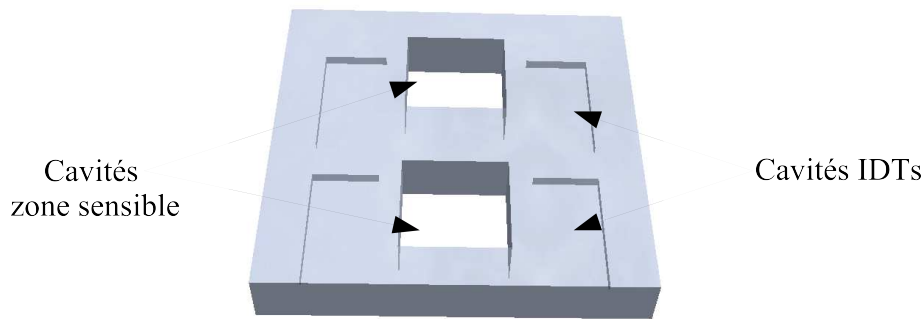


FIGURE 4.7 – Capot en PDMS

#### 4.3.4 Le polydiméthylsiloxane (PDMS)

Le PDMS est un élastomère largement répandu dans le domaine des micro et nanotechnologies notamment par le biais de techniques émergentes telles que la micro-impression ou « micro contact printing », ou encore la micro-fluidique. Hormis ses propriétés électriques, ses caractéristiques chimiques confèrent à ce polymère un grand intérêt en termes d'adhérence, de greffage, de moulage, de stabilité et de transparence [72]. De plus, la simplicité et la reproductibilité de la réaction qui transforme les précurseurs du PDMS en polymère en font un matériau plus qu'attractif dans les procédés technologiques actuels qui requièrent des qualités d'adaptation à la fabrication collective à un coût le plus bas possible.

Il existe une variété considérable de PDMS : la plupart sont thermoréticulables mais il existe aussi des PDMS photoréticulables. Pour notre part nous utilisons, comme de nombreux groupes dans le monde, un PDMS thermoréticulable commercialisé par Dow Corning : le Sylgard 184. Il fait partie des PDMS dits RTV (Room Temperature Vulcanized), mais il polymérise plus rapidement que les autres grâce à un apport d'énergie thermique.

Le PDMS Sylgard 184 se présente sous la forme de deux composants : un prépolymère et un agent réticulant. Le mélange du réticulant au prépolymère permet de créer des liaisons entre les chaînes de PDMS. L'étape de mélange est très importante, un mélange insuffisant rend le PDMS cassant. Le phénomène de réticulation est accéléré par l'apport de chaleur ; nous pouvons d'ailleurs jouer sur la température et

sur le temps de réticulation pour modifier les propriétés du PDMS obtenu au final.

Le principe général du procédé de coulage du PDMS est décrit sur la figure (4.8).

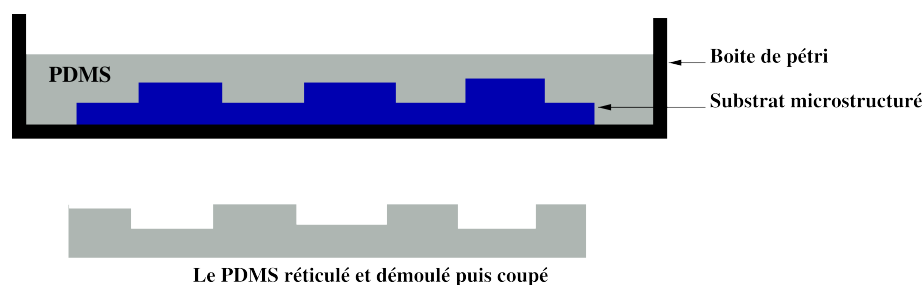


FIGURE 4.8 – Procédé de base de réplcation du PDMS par la technique de coulage

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- la fabrication de la matrice négative,
- le coulage, dégazage et réticulation du PDMS,
- le démoulage,
- le découpage et l'ouverture des accès.

#### 4.3.5 Fabrication de la matrice

De nombreuses possibilités ont été exploitées pour la fabrication de la matrice de réplcation. Des solutions exotiques ont vu le jour ces dernières années comme l'utilisation de la technologie du circuit imprimé ou encore récemment l'utilisation directe de transparent imprimé avec une imprimante laser traditionnelle [126, 127].

Ces astuces permettent à de nombreuses structures de recherche ne disposant pas de moyens technologiques conséquents de disposer rapidement de circuits microfluidiques pour leurs études, ce qui fait de la technologie PDMS un outil très convivial. Cependant, dans un souci de reproductibilité, de respect des dimensions et de manière à ne pas générer trop de rugosité au niveau des surfaces de contact, des outils microtechnologiques conventionnels de notre laboratoire MIMENTO comme la photolithographie et l'usinage réactif profond (la DRIE) du silicium ont été choisis.

Afin d'atteindre notre objectif et de réaliser un capot qui protège les IDTs et qui laisse accès à la zone sensible, un jeu de deux masques a été réalisé afin de fabriquer notre moule en deux niveaux : le premier pour réaliser les zones fermées au-dessus des IDTs et le second pour réaliser les cavités ouvertes au-dessus de la zone sensible. La raison pour laquelle nous avons décidé de réaliser notre moule en deux parties est de laisser une marge de sécurité pendant la réalisation des ouvertures des accès à la zone sensible sans abîmer les murs sur le chemin acoustique.



#### 4.3.5.1 Réalisation de moule par photolithographie de résine épaisse KMPR

Comme la SU-8, la KMPR® 1000 : 50 est une résine épaisse négative transparente développée récemment par micro Chem. Corp., USA essentiellement pour la réalisation des moules pour le dépôt électrolytique et les applications de gravure sèche profonde (DRIE). Elle est plus facile à éliminer en fin de procédé et permet des réalisations sur plaquette plus simples que la résine SU-8.

Les paramètres d'enduction fournis par le fabricant montrent que l'épaisseur maximale atteignable avec cette résine est de  $100\text{ }\mu\text{m}$ , mais en changeant ces paramètres et avec une quantité de résine de 15 ml, nous pouvons aller jusqu'à  $400\text{ }\mu\text{m}$ . Nous présenterons par la suite le procédé optimisé et développé pour la réalisation de notre moule.

- Étapes de réalisation :

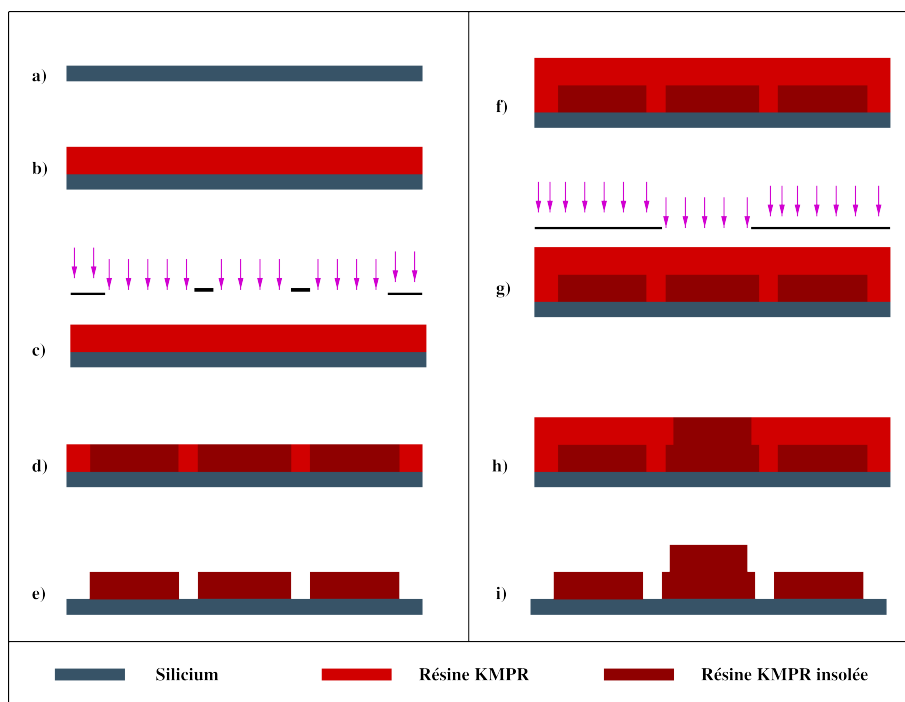


FIGURE 4.9 – Étapes de fabrication d'une matrice par photolithographie de la KMPR

Le procédé débute par le nettoyage du substrat de silicium (a) dans un bain « piranha » suivi de sa déshydratation. Pour obtenir une couche de  $200\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur, une quantité de 15 ml de résine KMPR 1050 est centrifugée sur la plaquette à une vitesse de  $600\text{ tr.mn}^{-1}$  avec une accélération de  $1000\text{ tr.mn}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pendant 70 s (b) puis subit un premier recuit. La première phase du premier recuit sur une plaque chauffante est exécutée à  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 20 min de manière à obtenir une meilleure uniformité et éviter les problèmes de mauvaise adhérence. La température est en-

suite portée à 100 °C à une vitesse de 4 °C.min<sup>-1</sup>, puis stabilisée à 100 °C pendant 200 min. Après la deuxième phase de recuit, nous descendons la température à 50 °C à une vitesse de 1 °C.min<sup>-1</sup>, puis celle-ci est à 50 °C pendant 60 min afin de minimiser les contraintes et après la température est descendue à la température ambiante à 1 °C.min<sup>-1</sup>. La résine est ensuite insolée avec une énergie de 1150 mJ.cm<sup>-2</sup> (c) ce qui initie la réticulation, puis réticulée lors d'un second recuit (2 min à 65 °C, 4 min à 100 °C). Enfin, elle est révélée (d) dans du PGMEA durant 20 min et rincée à l'éthanol.

Avec ces étapes, nous avons réalisé le premier niveau de notre moule. Avant de commencer le deuxième niveau, le substrat de silicium avec la résine structurée subit une étape d'insolation sans masque (flood) à 1000 mJ.cm<sup>-2</sup> dans le but d'augmenter la polymérisation des structures, suivi d'une étape de recuit de densification à 60 °C dans une étuve pour une durée de 12 heures.

Pour réaliser le deuxième niveau, les mêmes étapes sont effectuées, soit l'enduction du substrat par la résine, le premier recuit, l'insolation, le deuxième recuit et enfin le développement. Les mêmes paramètres ont été utilisés pour réaliser le deuxième niveau sauf la vitesse de centrifugation portée à une valeur de 300 tr.mn<sup>-1</sup> pour obtenir une couche de 400 µm d'épaisseur.

Une étape de nettoyage par plasma O<sub>2</sub> (usinage ionique réactif-RIE) s'impose après le développement de la résine (10 µbar, 15 sccm, 10 W) pour éliminer toute trace de résine au fond du moule.

La figure (4.10) présente le résultat obtenu suivant les étapes de réalisation citées ci-dessus.

Après une étape de caractérisation et d'observation des différents motifs en résine

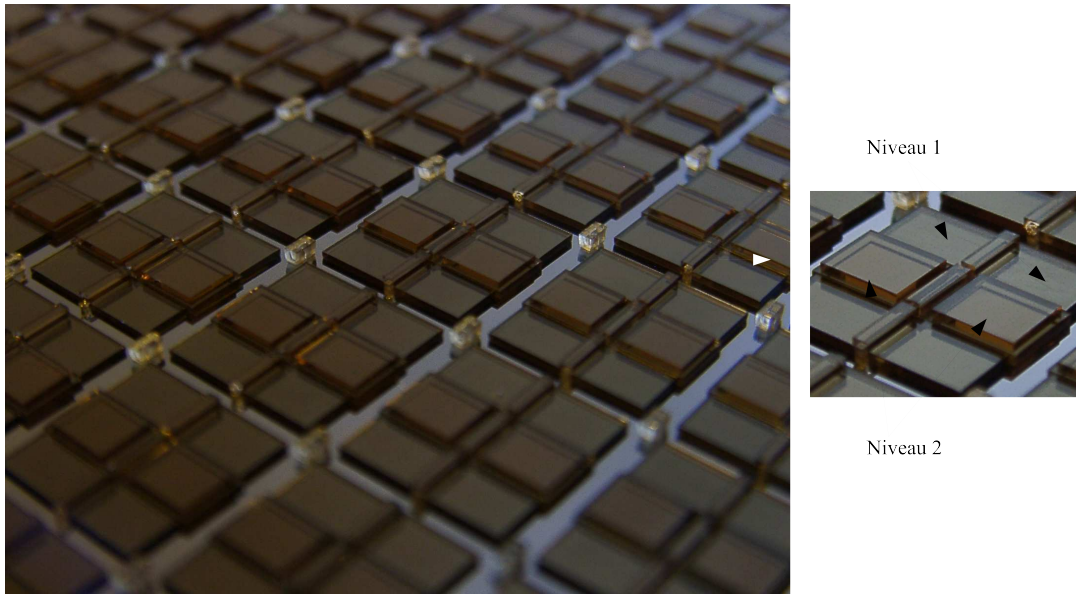


FIGURE 4.10 – Matrice réalisée par double photolithographies par résine KMPR

réalisés sur le substrat, nous remarquons l'absence des traces de résine non développée au niveau du silicium ainsi qu'un alignement des deux masques conforme aux objectifs lors de la réalisation des deux niveaux. L'épaisseur des deux couches de résine est de  $200\ \mu\text{m}$  pour le premier niveau et de  $420\ \mu\text{m}$  pour le deuxième niveau. En revanche, les mesures de la largeur des différentes pistes avant et après la réalisation de deuxième niveau révèlent un problème crucial de non respect des cotés visés (4.11).

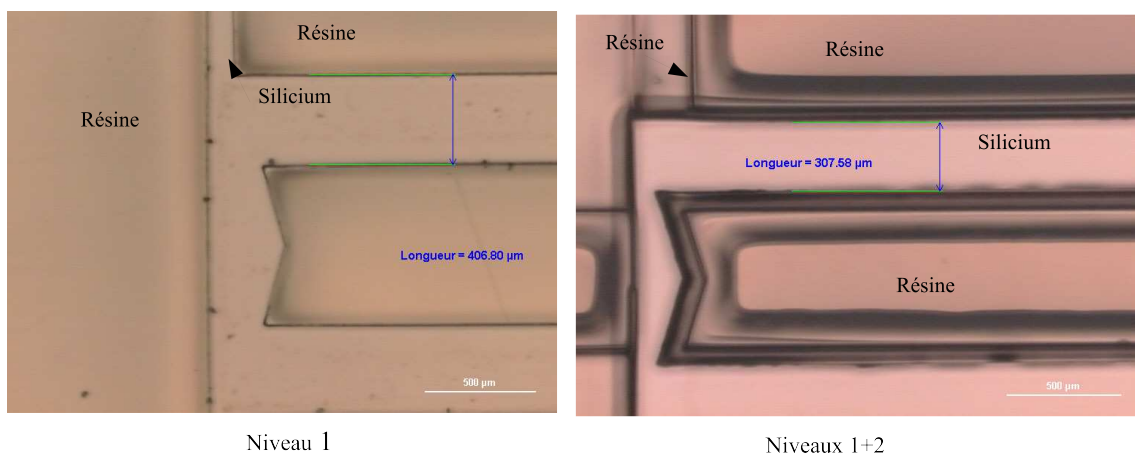


FIGURE 4.11 – Problème de la résine KMPR en deux niveaux

D'après cette figure, nous constatons un rétrécissement de la largeur de toutes les pistes de  $100\ \mu\text{m}$  après la réalisation de notre deuxième niveau de résine, ce

qui provoque la disparition totale des pistes qui doivent jouer le rôle de mur sur le chemin acoustique après moulage du PDMS, vu que la largeur initiale de ces murs est de  $120\ \mu\text{m}$  sur le masque. Ce problème est causé par le fait que les solvants de la deuxième couche de résine réagissent avec la première couche structurée, ce qui provoque le gonflement de la résine structurée et par conséquent le changement d'épaisseur des pistes constaté.

Nous concluons d'après ces résultats que la réalisation d'un moule en deux niveaux avec une résine photosensible n'est pas faisable tant que ce problème n'est pas résolu, et nous proposons de réaliser un moule en deux étapes avec gravure sèche profonde (DRIE) pour la réalisation du premier niveau, suivi d'une étape de structuration de résine KMPR pour celle du deuxième niveau.

#### 4.3.5.2 Moule réalisé par gravure sèche profonde DRIE

Le principe de la DRIE consiste à créer un plasma de haute densité dans un milieu à basse pression, et à diriger ensuite les ions et radicaux issus de ce plasma vers la surface à usiner. Les espèces volatilisées sont ensuite évacuées du système par pompage.

Afin de garantir un aspect anisotrope et une gravure profonde rapide, le principe de base du procédé exploité ici (procédé "BOSCH") repose sur l'utilisation de phases de passivation et de gravure. La phase de passivation consiste à déposer de façon homogène une couche qui inhibe le bombardement ionique sur les parois latérales de l'ouverture. La phase de gravure élimine successivement la couche de passivation puis le silicium sur le plan horizontal. Le principe de la méthode est illustré en figure (4.12 ).

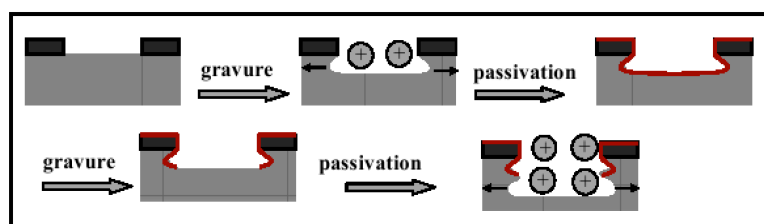


FIGURE 4.12 – Principe de la gravure DRIE

Ainsi, la directionnalité du bombardement ionique et l'inhibition de la gravure latérale conduisent à une gravure fortement anisotrope indépendamment des plans cristallographiques. Les ouvertures du masque de photolithographie correspondent directement à la forme et aux dimensions finales des motifs.

La méthode développée par Laërmer (procédé "BOSCH" ) [128, 129], repose sur

l'alternance de la phase de passivation et de gravure de silicium à température ambiante. La passivation est réalisée par formation d'un polymère sur les tranches latérales issue des radicaux fluorocarbonés ( $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ ,  $\text{CF}_4$ , ...), tandis que la gravure peut être réalisée par les radicaux généralement issus des gaz fluorés ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{NF}_3$ , ...). Cette technique permet d'obtenir de grandes vitesses de gravure (jusqu'à une dizaine de micromètres par minute), une grande sélectivité de gravure par rapport aux résines de masquage, et un très bon aspect des formes malgré une rugosité résiduelle notable des flancs de silicium.

Le substrat utilisé ici est de type SOI (Silicon-On-Insulator) de diamètre de 4 pouces disposant d'une couche d'oxyde de  $2\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur, enterrée entre deux couches de silicium de  $400\text{ }\mu\text{m}$  et de  $200\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseurs respectivement. Cette épaisseur est nécessaire pour conférer à la matrice après gravure une résistance mécanique suffisante lors des nombreuses manipulations suivantes. L'épaisseur gravée est de  $200\text{ }\mu\text{m}$  et nous utilisons la couche d'oxyde comme couche d'arrêt de la gravure. Cette couche est conservée par la suite afin d'assurer la présence d'une surface lisse en contact avec le PDMS dans le but de réduire la rugosité de surface, responsable de problèmes de mauvaise adhérence et par conséquence des fuites.

La fabrication de la matrice par gravure DRIE se déroule de la manière suivante (figure4.13) :

- Nettoyage du substrat dans un bain de « piranha » ;
- Déshydratation en étuve à  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ou sur plaque chauffante (30 min) ;
- Dépôt à la tournette de  $10\text{ }\mu\text{m}$  de la résine SPR 7.0 (résine positive) à  $2000\text{ tr.min}^{-1}$  avec une accélération de  $3000\text{ tr.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pendant 30 s ;
- Post-recuit à  $115\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 5 min + repos de 15 min ;
- Alignement + exposition aux UV (600 mJ) ;
- Développement (AZ 726 développeur) ;
- Rinçage et vérification au microscope ;
- Gravure DRIE avec une puissance de plasma de 800 W (vitesse de gravure de l'ordre de  $4\text{ }\mu\text{m.min}^{-1}$ ) ;
- Nettoyage de la résine ( 2 bains d'acétone + 1 bain d'éthanol).

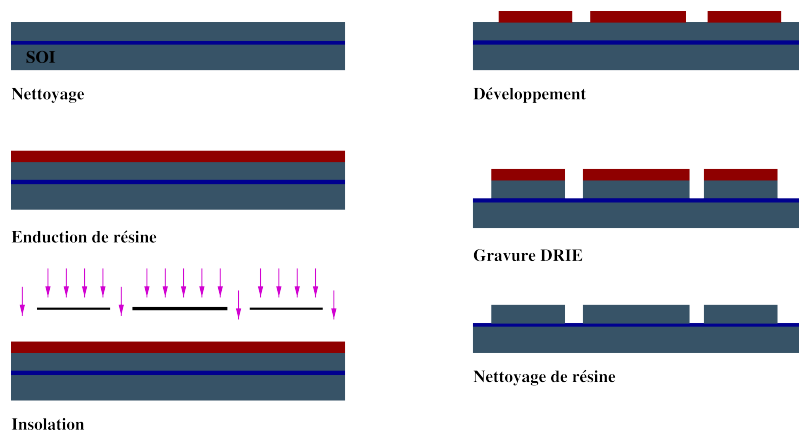


FIGURE 4.13 – Fabrication de la premier partie d'un moule par DRIE dans le SOI

La deuxième partie de notre moule est réalisée à l'aide de la résine KMPR. les étapes ainsi que les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux cités auparavant dans la partie réalisation de moule avec la résine KMPR.

La figure suivante (4.14 ) présente le résultat obtenu après ces étapes de réalisation :

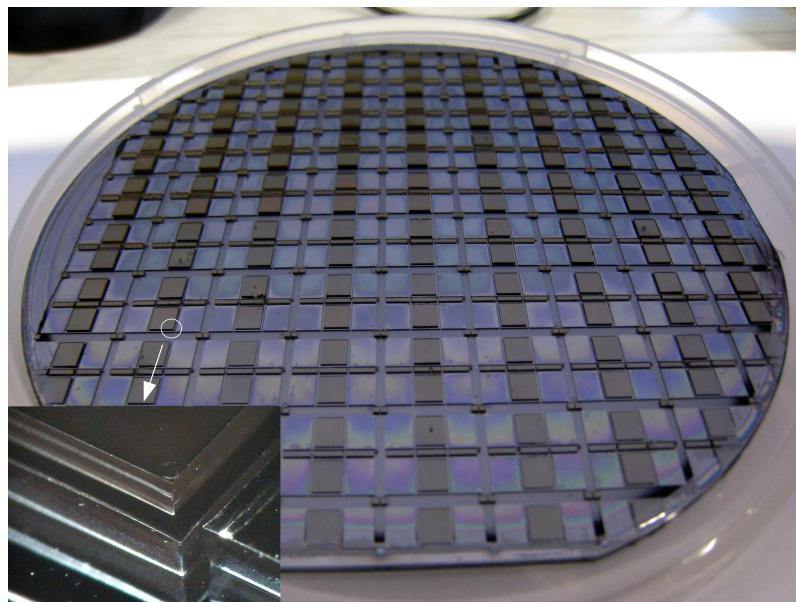


FIGURE 4.14 – Moule en deux parties réalisé par structuration de résine KMPR et gravure profonde de SOI

#### 4.3.5.3 Traitement de surface anti adhérence

Les premiers essais ayant révélé des problèmes d'adhérence entre le PDMS et le SOI lors du démoulage, un traitement de surface est opéré. Plusieurs techniques sont

décrites dans la littérature, dont les méthodes de silanisation de surface comme dans l'article original de C.S.Effenhauser [130] ou encore le dépôt d'une couche fluorée comme par exemple la couche de passivation utilisée dans le cycle de DRIE [131]. C'est ce dernier traitement que nous avons choisi pour résoudre ce problème.

### 4.3.6 Réalisation et mise en œuvre du capot en PDMS

#### 4.3.6.1 Support

Une empreinte de la taille d'une plaquette de diamètre de 4 pouces et d'une profondeur de 2 mm est usinée dans un support en aluminium pour recevoir la matrice et contenir le PDMS comme cela est représenté sur la figure (4.15).

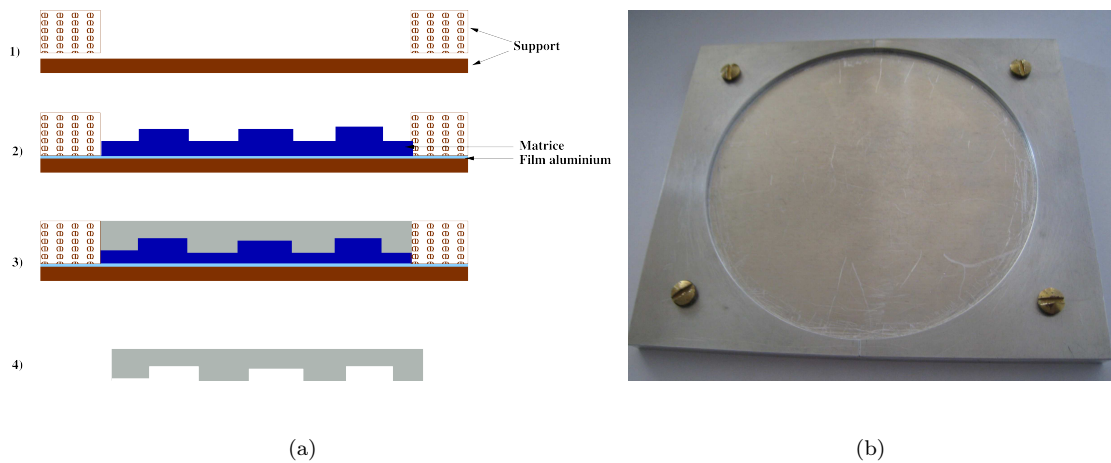


FIGURE 4.15 – (a) support pour le coulage du PDMS ; (b) photographie du support en aluminium

Le support est composé de deux parties (fig.(4.15)-1), la base du support et deux parties mobiles identiques qui se vissent sur la base du support pour faciliter la récupération du PDMS du support. Nous plaçons systématiquement une feuille d'aluminium entre la matrice et la base du support de manière à faciliter son retrait (fig.(4.15)-2). Après le coulage du PDMS et la réticulation, les deux parties mobiles du support sont divisées et retirées puis la matrice avec le PDMS et la feuille d'aluminium (fig.(4.15)-3). La feuille d'aluminium est simplement retirée de la base de la matrice avec l'excès de PDMS et la couche de PDMS réalisée est pelée (fig.(4.15)-4). Des morceaux d'épaisseur de  $500\ \mu\text{m}$  peuvent ainsi être obtenus. Pour de faibles épaisseurs, le dépôt à la tournette peut-être utilisé, dans notre cas une épaisseur de quelques millimètres rend la manipulation plus aisée.

#### 4.3.6.2 Coulage du PDMS et réticulation

La première étape consiste à réaliser un mélange homogène constitué de PDMS avec son agent réticulant. La concentration massique d'agent réticulant dans le PDMS est de 1 : 10. Ce rapport peut être ajusté pour modifier les propriétés mécaniques du matériau final, comme par exemple pour en augmenter la rigidité [132]. L'ensemble est mélangé à l'aide d'une spatule, puis placé dans une cloche à vide pour effectuer un dégazage grossier. Le mélange est ensuite versé sur le moule dans le support, puis placé à nouveau dans une cloche sous vide afin d'obtenir un débulage plus fin. Un soin tout particulier doit être apporté à cette étape, d'autant plus lorsque les motifs du moule sont de petites tailles. L'ensemble est recuit sous vide durant 2 heures à une température de 65 °C, afin d'assurer une réticulation partielle du PDMS. A la fin de cette étape, le PDMS est partiellement réticulé et se trouve sous la forme d'un élastomère [27]. Un film épais (de la taille de 4 pouces) de PDMS qui contient les capots microfluidiques est démoulé. La couche de téflon déposée sur le moule permet un démoulage aisé du PDMS.

#### 4.3.6.3 Assemblage capot - puce

Avant de procéder à l'étape de collage des capots de PDMS sur les capteurs à ondes de surface, un test d'alignement du film de PDMS avec un substrat de quartz de diamètre de 4 pouces avec capteurs à ondes de surface a été réalisé à l'aide de l'aligneur double face. Nous avons alors constaté que cette étape est critique du fait de la flexibilité du PDMS rendant l'immobilisation de la structure par aspiration très délicate ainsi que de la difficulté de retrouver les croix d'alignement sur le film de PDMS pour les faire coïncider avec les croix d'alignement du substrat des capteurs. En plus, le découpage d'un empilement de film de PDMS et du substrat à l'aide d'une scie n'est pratiquement pas viable (décollement du PDMS).

Pour ces raisons, le film de PDMS est découpé pour réaliser des capots microfluidiques unitaires. Après une étape de vérification de l'état des différents motifs au microscope optique, la partie du PDMS au-dessus de la zone sensible a été découpée manuellement afin de déboucher cette zone. Ces étapes sont réalisées sous une hotte à flux laminaire afin d'éviter au maximum la contamination des puces avec des poussières.

Le substrat, un capteur à ondes de Love muni d'une couche guidante en SiO<sub>2</sub> monté sur un circuit imprimé et connecté aux points de connexions, est placé durant 30 minutes dans un réacteur à UV-ozone (42-220, Jelight). Le capot en PDMS subit le



même traitement durant un temps très inférieur (60 secondes). Ce traitement a pour but d'oxyder les surfaces et créer une couche nanométrique de  $\text{SiO}_x$  sur le PDMS, ainsi que des fonctions silanols  $\text{Si-OH}$ , tel que décrit dans les références [133, 134]. La mise en contact de la puce PDMS avec le capteur à ondes de Love muni d'une couche guidante de  $\text{SiO}_2$  crée une liaison covalente entre les deux matériaux, garantissant ainsi une excellente étanchéité. Un collage réversible peut être obtenu simplement en mettant en contact les surfaces : des liaisons faibles de type Van Der Waals sont alors créées. Ce collage offre l'avantage d'être réversible, mais présente l'inconvénient majeur de ne pas tenir à la pression. Le collage d'une puce microfluidique sur un capteur à ondes de Love muni d'une couche sensible autre que du  $\text{SiO}_2$  est possible pour un certain nombre de matériaux. La publication de D.C. Duffy du groupe de Whitesides [133] cite parmi les matériaux compatibles avec cette technologie : le verre, le quartz, le nitrure de silicium, le poly(éthylène), le poly(styrène) ou le carbone vitreux [27].

La dernière étape consiste à aligner la puce microfluidique avec le capteur et mettre les deux surfaces en contact. La plateforme microfluidique assemblée (figure 4.16) est placée dans une étuve pour une nuit environ à une température de  $65^\circ\text{C}$  afin de finaliser la réticulation du PDMS et de consolider le collage.

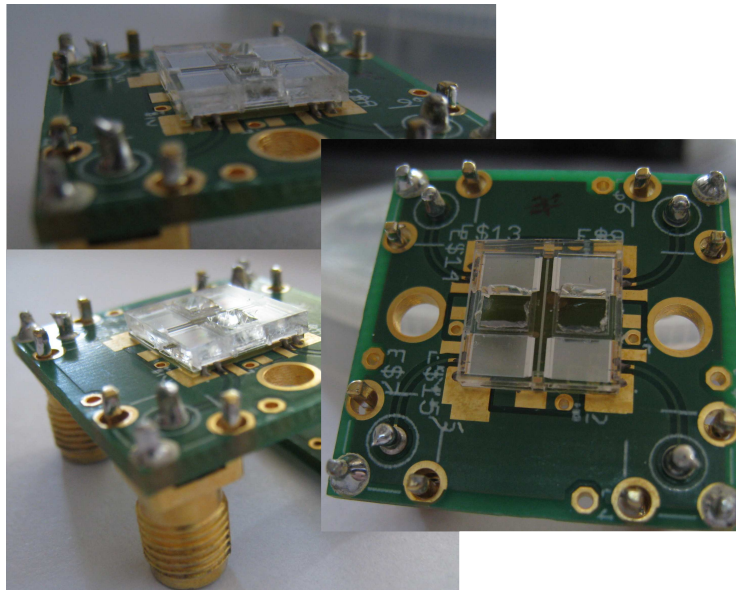


FIGURE 4.16 – Capteur à ondes de surface avec un système d'encapsulation en PDMS.

#### 4.3.6.4 Mise en œuvre - caractérisation

Les difficultés de la réalisation des systèmes microfluidiques à l'échelle d'une plaque de diamètre de 4 pouces nous ont poussé à valider la réalisation d'un système

d'encapsulation à base de PDMS sans aborder l'étude de caractérisation des différentes géométries des capots. Pour ce point, nous nous fondons sur les résultats publiés par l'équipe IMS [76] sur le sujet.

La figure 4.17 présente la fonction de transfert d'un capteur à ondes de surface sans et avec système d'encapsulation à base de PDMS. Le capot utilisé présente une configuration en deux niveaux de PDMS avec une hauteur de cavité protégeant les IDTs de  $200\text{ }\mu\text{m}$  et des murs de  $120\text{ }\mu\text{m}$  de largeur sur le chemin acoustique. Nous pouvons remarquer ici que l'impact de murs de PDMS sur les pertes dans la bande est notablement moindre que celui du mur en SU-8 (pas de réflexion acoustique, absorption des modes résonants).

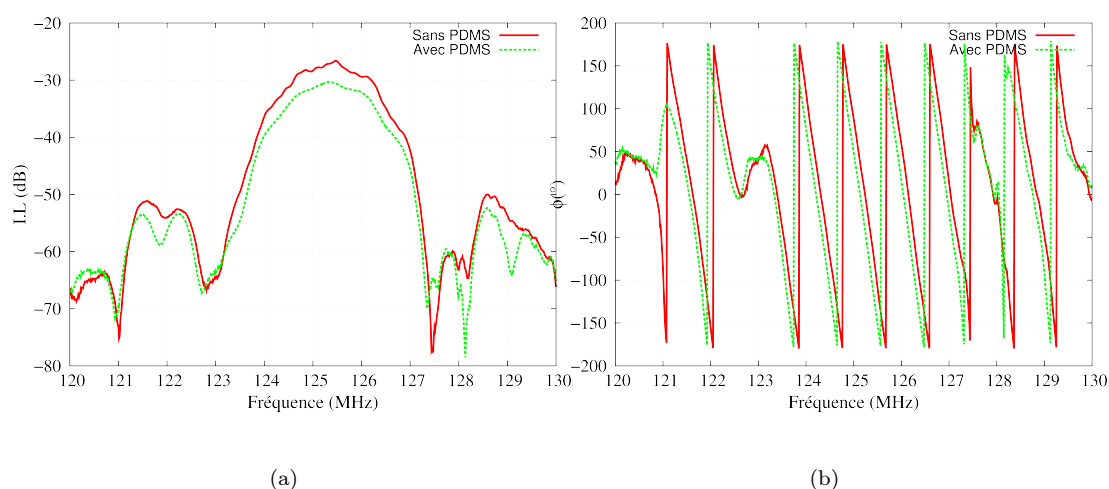


FIGURE 4.17 – Fonction de transfert des capteurs à ondes de surface avec et sans cellule de mesure en PDMS : (a) amplitude (b) phase

L'étanchéité de notre système de mesure a été prouvé par un test de fluidique en utilisant de l'eau, de l'éthanol et de l'acétone comme solutions tests. Ces tests de validation ont consisté à déposer une gouttelette de  $7\text{ }\mu\text{l}$  de volume de la solution test au niveau de la cellule fluidique à l'aide d'une micropipette. L'évolution de la réponse acoustique du capteur à tester se fait à l'aide de l'analyseur de réseau Rohde & Schwarz. La durée de chaque test est de 120 min pour l'eau et 30 min pour l'éthanol ainsi que l'acétone.

La validation de ce système a été prouvée par son utilisation pour la détection de biomolécules et présentée pendant les journées EUROSENSORS 2009 [135]. Les résultats obtenus montrent la possibilité de réaliser un système microfluidique étanche et qui présente des faibles pertes acoustiques avec le PDMS. En revanche,

l'inconvénient de cette approche est liée à la fabrication unitaire des systèmes microfluidiques. L'échec d'une réalisation collective des capteurs selon cette approche réduit effectivement son intérêt pour toute mise en œuvre industrielle. Néanmoins, l'efficacité de la solution permet l'utilisation de nos capteurs pour des expériences variées de validation de notre système (chapitre 5)

## 4.4 Capots en verre et silicium

Pour ces raisons, nous nous sommes orientés vers l'utilisation de substrats monocristallins (silicium et quartz) micro-usinés. Notre objectif est d'étudier l'influence de ces deux matériaux sur la propagation de l'onde acoustique, afin de réaliser un système de mesure robuste dédié à l'analyse en milieu liquide. Pour cela, nous avons conservé la même configuration que celle adoptée pour les capots en PDMS, un système avec deux cavités, et nous rajoutons à cette configuration différentes largeurs de murs sur le chemin acoustique.

Nous développons notre démarche en deux étapes. La première phase inclut la réalisation des capots et des capteurs à l'échelle d'un substrat de diamètre de 4 pouces. La deuxième phase est fondée sur un collage des capots avec les capteurs à l'aide de la résine SU-8 comme le montre la figure 4.18.

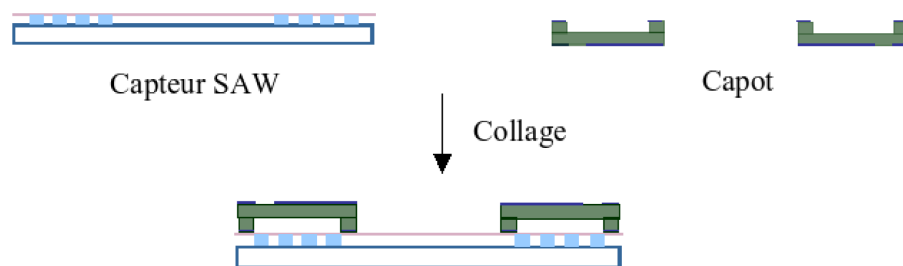


FIGURE 4.18 – Système d'encapsulation à base d'un capteur à onde de surface

### 4.4.1 La gravure humide en microtechnologie

Il existe deux types d'usinage humide, soit isotrope, soit anisotrope. Dans les deux cas de gravures humides, les fenêtres de gravures sont définies par photolithographie dans une couche de silice ou de nitrure de silicium déposée préalablement sur le substrat silicium ou bien une couche d'or sur un substrat de quartz. La solution utilisée pour graver le silicium est l'hydroxyde de potassium (KOH) dilué dans l'eau tandis que pour graver le quartz, la solution utilisée est l'acide fluoridrique tamponné (BHF, Buffered Hydrofluoric Acid).

#### 4.4.1.1 Gravure isotrope

Dans le cas d'une gravure isotropique, la vitesse de gravure est la même dans toutes les directions cristallographiques, le résultat de cette gravure est représenté sur la figure 4.19.

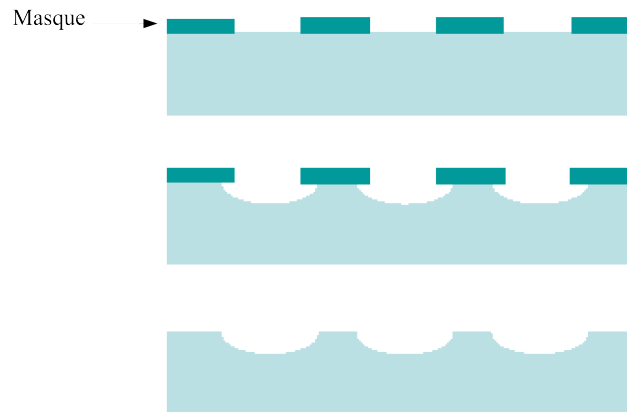


FIGURE 4.19 – Forme obtenue par un procédé de gravure humide isotrope.

La gravure isotrope présente plusieurs inconvénients : comme nous le voyons sur la figure 4.19, l'effet de sous-gravure est relativement important et la maîtrise du profil de gravure est délicate due à la forte influence de l'agitation nécessaire pour garantir l'homogénéité et l'efficacité de l'usinage et l'isotropie qui limite fortement le paramètre résolution-profondeur.

#### 4.4.1.2 Gravure anisotrope

La gravure humide anisotrope du silicium dans des solutions comme l'hydroxyde de potassium (KOH) ou le tetrametyl ammonium hydroxide (TMAH) permet de créer des motifs définis par les plans d'orientations cristallographiques du silicium comme illustré en figure 4.20.

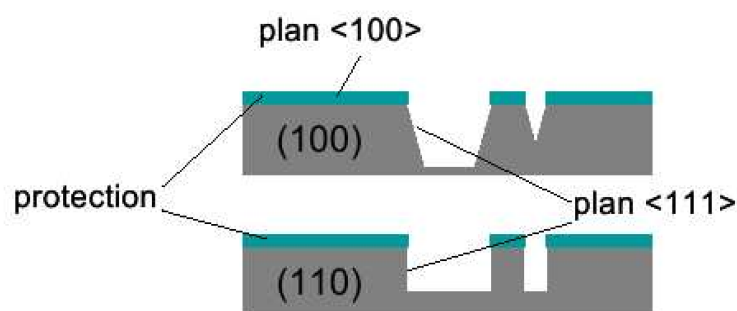


FIGURE 4.20 – Différents profils de gravure humide anisotrope dans le silicium monocristallin

Ce procédé, associé à des techniques de contrôle de la fin de la gravure (géométrique, électrochimique) permet de réaliser simplement des membranes très fines ou des structures suspendues. Cependant, il est impossible de réaliser certaines formes simples comme un trou circulaire et les produits chimiques utilisés sont relativement agressifs.

#### 4.4.2 Réalisation de capot en silicium

Le silicium est le matériau de référence dans le domaine de la microélectronique et des MEMS. Il est donc logique de s'y intéresser pour la réalisation des capots de notre système microfluidique. Ce matériau peut se structurer par gravure humide ou par gravure sèche profonde (DRIE).

##### 4.4.2.1 Étapes de réalisation du capot en silicium

Pour réaliser les capots, nous avons utilisé une plaque de silicium de diamètre 4 pouces et de  $500\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, poli double face et oxydé thermiquement avec une couche de  $2\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. Notre solution consiste à structurer deux cavités (figure 4.21) à l'aide de la DRIE, une pour protéger les IDTs et l'autre permet l'accès à la zone sensible.

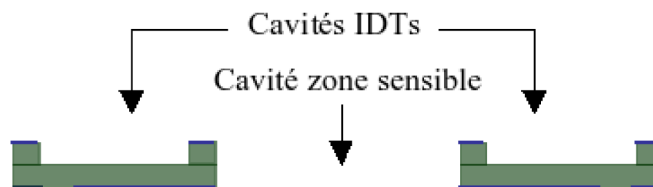


FIGURE 4.21 – Capot en silicium

Le procédé utilisé dans le cadre de la réalisation des capots fait appel à différentes techniques développées en microtechnologies, à savoir les procédés de dépôt, de photolithographie et de gravure. Les différentes étapes du procédé mises en jeu sont présentées sur la figure 4.22.

Après un nettoyage du substrat, le matériau qui servira de protection lors de l'étape de gravure est déposé sur les deux faces du substrat (a). Il s'agit dans notre cas d'une couche d'oxyde thermique de  $2\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. Une photolithographie double face est réalisée à l'aide de la résine S1813. Avec cette résine, sur la face supérieure, nous avons défini les deux cavités IDTs et les croix d'alignement (b) sur la face inférieure du substrat, nécessaire par la suite pour réaliser le collage. Après l'étape de la gravure humide (c, d) de l'oxyde thermique avec la solution BHF, une

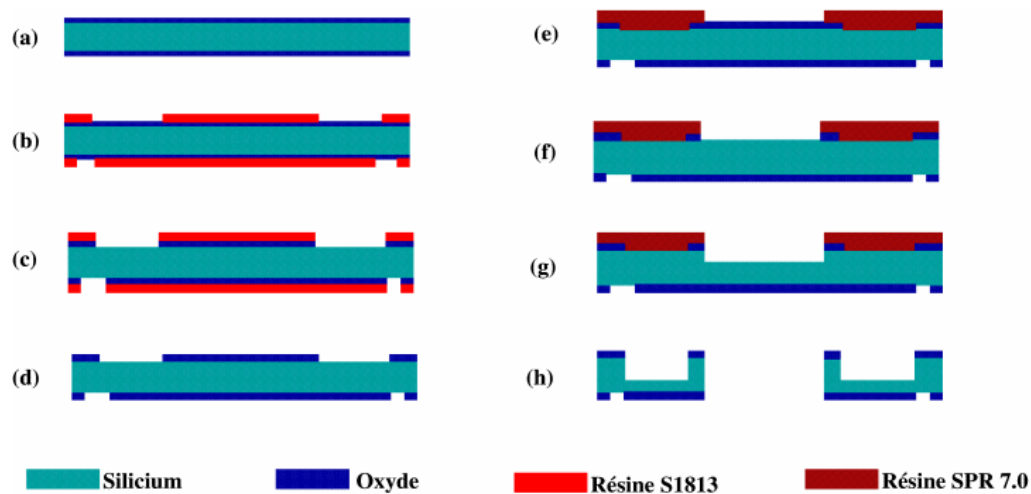


FIGURE 4.22 – Étapes de procédé de la fabrication des capots en Silicium

deuxième couche de résine SPR 7.0 est déposée pour définir la cavité de la zone sensible (e). Cette résine va nous permettre de réaliser une gravure profonde de  $250\ \mu\text{m}$  de silicium (f, g). Cette étape est suivie par le nettoyage de la résine qui protège les cavités IDTS afin de commencer la gravure de ces deux cavités en même temps que la cavité zone sensible. Une deuxième phase de gravure profonde est effectuée pour graver le  $250\ \mu\text{m}$  de silicium qui reste afin de déboucher la zone sensible (h). Le résultat obtenu est présenté sur la figure 4.23. Chaque plaquette contient 35 capots.

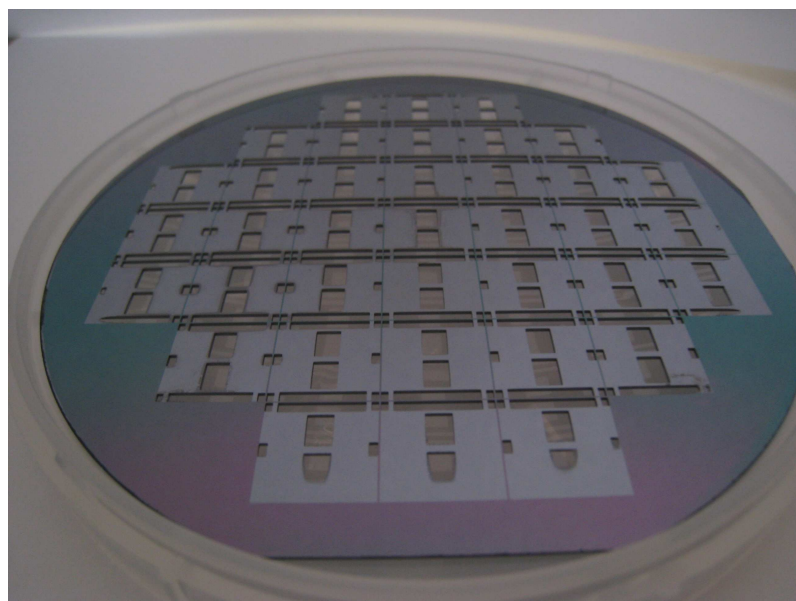


FIGURE 4.23 – Wafer capot en silicium réalisé par gravure sèche profonde (DRIE)

La figure 4.24 présente l'image MEB d'un capot en silicium découpé. Elle présente les trois cavités pour chaque ligne à retard, deux pour protéger les IDTs et une débouchée pour accès à la zone sensible.

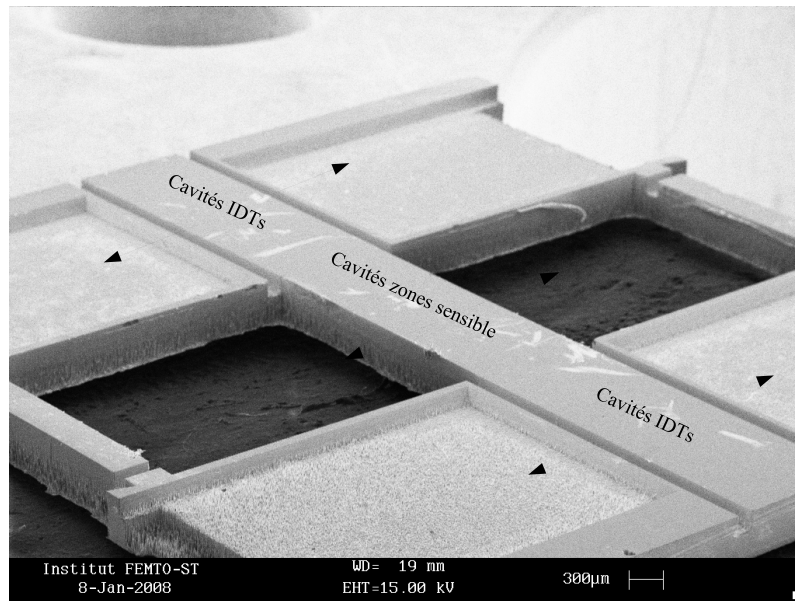


FIGURE 4.24 – Capot en Silicium

Les cavités sont bien définies avec les flancs droits caractéristiques de la DRIE, ce qui peut sembler a priori compatible avec notre application. Cependant, nous remarquons des effets de micromasquage (redépôt de masque) (figure 4.25) qui provoque un phénomène dit « d'herbe » (encore appelé « silicium noir ») à cause de la gravure d'une surface très importante.

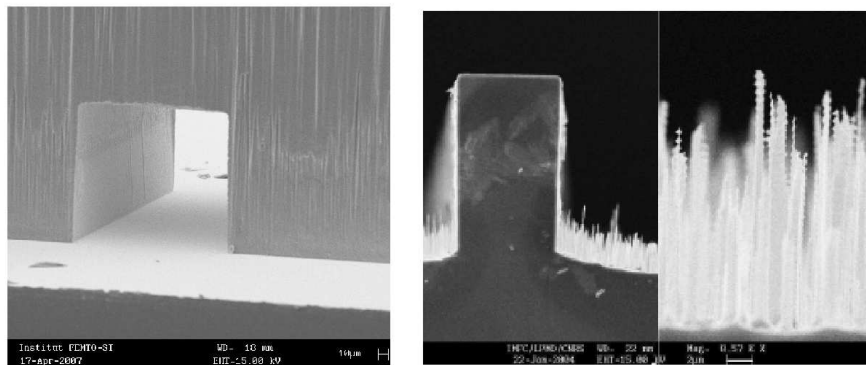


FIGURE 4.25 – Profil de la cavité gravée et phénomène d'herbe après une étape de gravure profonde par la DRIE dans le silicium

Cette « herbe » peut être éliminée en couplant la gravure DRIE à une étape brève de gravure humide qui génère cependant de la rugosité. Pour notre cas, le



plus important est l'état de la surface en contact après le collage avec le capteur et non l'état de l'intérieur des cavités. Dans notre cas, cette surface est protégée par la couche d'oxyde durant les étapes de gravure.

### 4.4.3 Réalisation de capot en quartz

Pour réaliser des capots en quartz nous avons deux méthodes à notre disposition, soit la gravure humide anisotrope ou la gravure sèche à base de gaz fluorés. En ce qui concerne la gravure sèche, nous ne pouvons graver que  $50\text{ }\mu\text{m}$  du quartz avec la machine de gravure profonde (STS-DRIE) conçue spécialement pour la gravure des matériaux exotiques, ce qui ne répond pas à notre besoin de graver  $250\text{ }\mu\text{m}$  de quartz soit toute l'épaisseur de la plaquette. La seule solution adaptée est donc la gravure humide anisotrope avec l'acide fluoridrique tamponné (BHF, Buffered Hydrofluoric Acid).

#### 4.4.3.1 Étapes de réalisation du capot en quartz

Étant donné que la vitesse de gravure dépend de l'orientation cristallographique du substrat, nous avons utilisé un substrat de diamètre de 4 pouces de quartz coupe (ZX1)  $1,5^\circ$  poli double face, fourni par Roditi International Corporation Ltd, UK. Les étapes de réalisation sont présentées sur la figure 4.26.

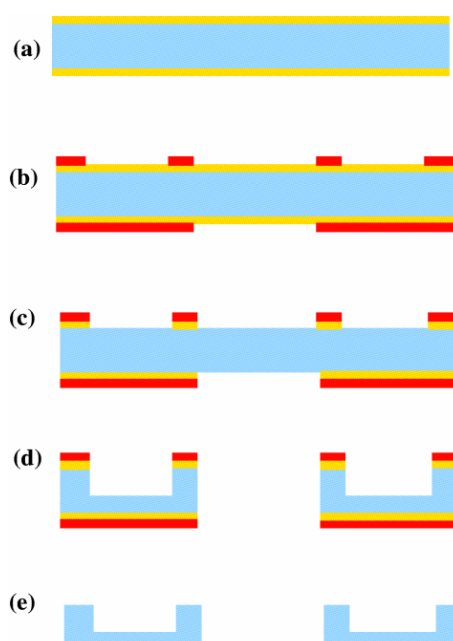


FIGURE 4.26 – Étapes de procédé de la fabrication des capots en quartz



Après un nettoyage du substrat de quartz, un dépôt d'or de 120 nm d'épaisseur est effectué par pulvérisation cathodique sur les deux faces du substrat précédé par une couche d'accrochage de chrome de 30 nm d'épaisseur (a). Cette couche sert également de protection lors des étapes de gravure. Une photolithographie double face est réalisée à l'aide de la résine S1813 afin de définir la cavité de la zone sensible et les deux cavités « IDTs » (b). Après l'étape de gravure humide (c) définissant le masque Cr/Au, l'étape de gravure du quartz est effectuée à l'aide du BHF (d) avec une vitesse de  $1,5 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$ . Cette étape est suivie par l'élimination de la résine de protection ainsi que du masque de protection (e). Le résultat obtenu est présenté sur la figure 4.27. Elle présente l'image globale d'un capot en quartz.

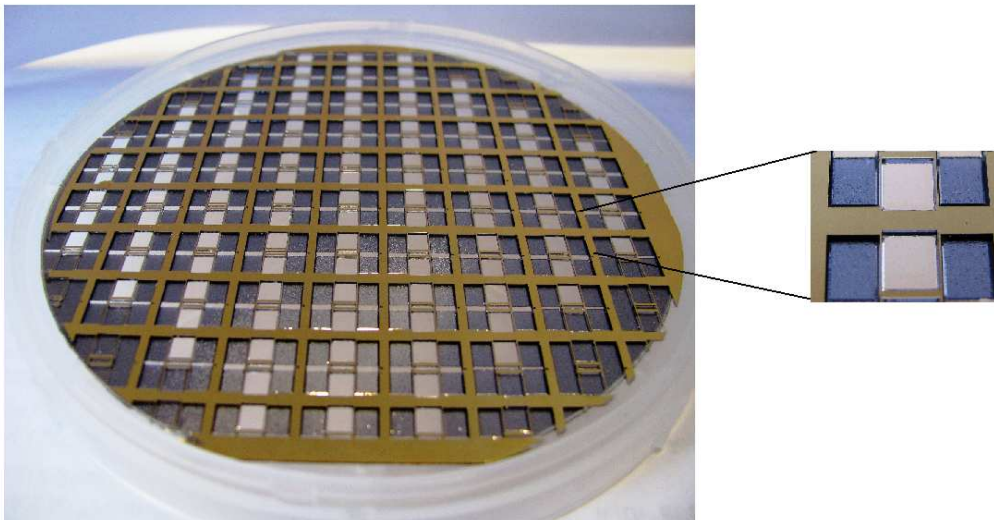


FIGURE 4.27 – Wafer gravé par voie humide au travers d'un masque métallique Cr/Au

La figure 4.28 montre le profil vu au MEB des murs ainsi que les cavités après la gravure humide. Nous remarquons l'absence de sous-gravure des motifs. Par contre, la gravure n'est pas anisotrope malgré la coupe ZX du quartz utilisée (figure 4.29).

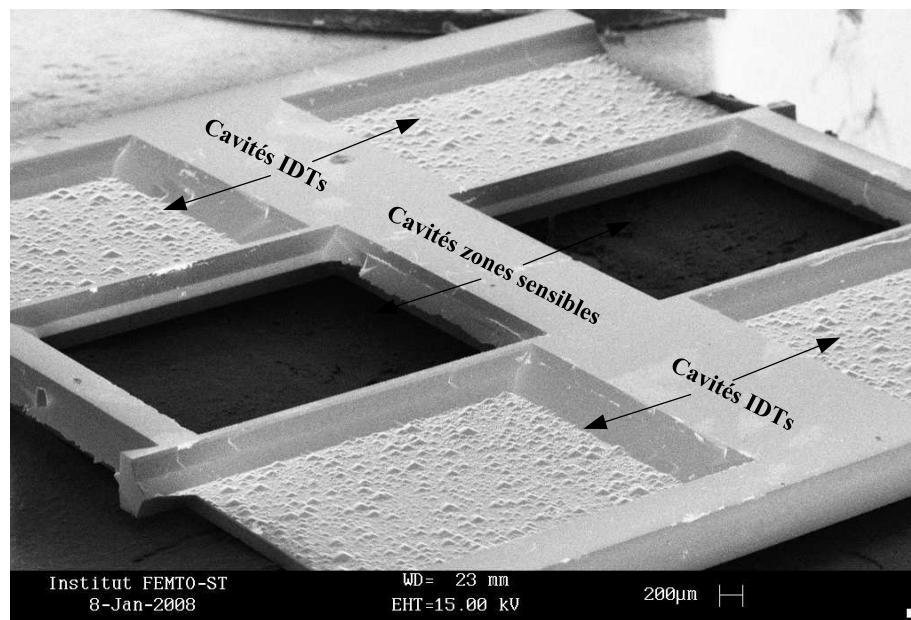


FIGURE 4.28 – Capot en quartz

Les cavités ne sont pas bien définies, ce qui rend l'accès aux points de contacts électriques difficile. Nous avons donc ajouté une étape de gravure à l'aide de la DRIE-STS pour corriger cet état de fait.

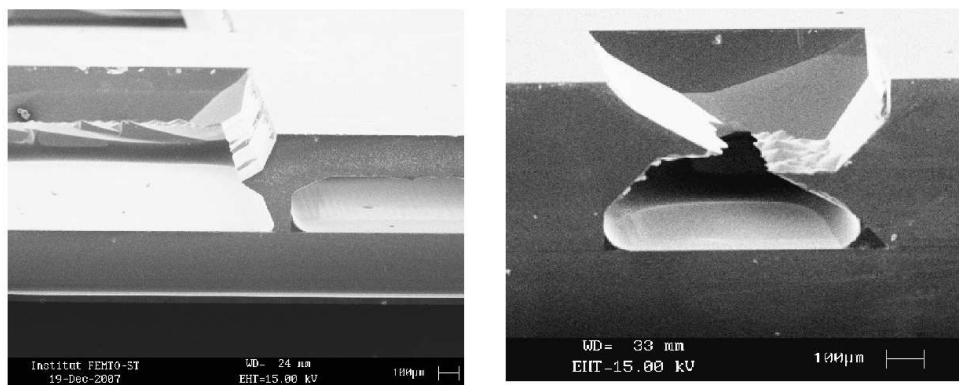


FIGURE 4.29 – Profil de la cavité et le problème de la gravure humide du quartz avec le BHF

#### 4.4.4 Assemblage des capots avec les capteurs

Les deux étapes de procédés présentées dans les paragraphes précédents permettent de réaliser les capots d'encapsulation de nos capteurs. La fermeture des structures requiert maintenant une étape d'assemblage entre les capteurs à ondes de surface et les capots usinés. Différents types de soudures entre substrats ont été

développés selon les applications. Ils sont résumés en figure 4.30.

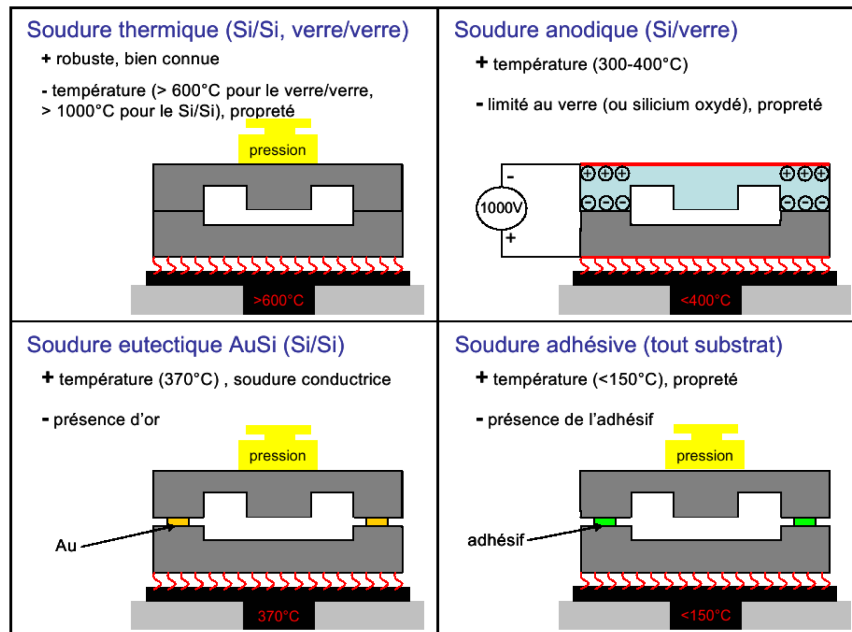


FIGURE 4.30 – Différents types de soudure entre substrats

Un des principaux problèmes liés à la soudure de substrats selon les procédés de la figure 4.30 réside dans la contrainte engendrée par la température, principalement lors d'assemblages hétérogènes, c'est-à-dire de matériaux avec différentes constantes de dilatation thermique. Le niveau de propreté requis peut être également rédhibitoire dans un procédé comme la soudure thermique. La soudure adhésive est un procédé basse température qui ne nécessite pas de procédures complexes de nettoyage mais introduit un autre matériau (colle) dans le système dont les propriétés physiques peuvent avoir un impact sur le fonctionnement du capteur. La soudure adhésive est plus adaptée pour réaliser l'assemblage des deux structures mais doit assurer l'étanchéité sans nuire aux propriétés de propagation.

Comme le montre la figure 4.30, quatre paramètres entrent en jeu afin de réaliser l'assemblage : le choix de l'adhésif, son mode d'étalement, la température et la pression de compression des deux substrats structurés.

Le critère le plus important du choix de l'adhésif concerne sa capacité d'atténuation des ondes acoustiques. En effet, notre choix s'est directement orienté vers la résine SU-8 pour les simples raisons suivantes : sa base époxy facilitant son utilisation comme adhésif et la caractérisation de son comportement vis-à-vis l'onde acoustique détaillé dans le paragraphe 4.2.3.2 de ce chapitre. En ce qui concerne la pression de collage, nous disposons d'une machine de report collage plaque à plaque qui nous

permet de réaliser notre assemblage en température (jusqu'à 550 °C) avec une force d'appui (jusqu'à 7000 N) réglables.

Il faut maintenant identifier le type de résine SU-8 adéquat et son mode d'application pour couvrir exclusivement les zones de contacts des deux structures et éviter en particulier le remplissage par la résine des cavités « IDTs ». La solution proposée consiste à reporter une fine couche de résine sur le wafer des capots à l'aide d'un film en plastique. Pour cela, nous avons préparé un film en plastique sous forme d'un wafer quatre pouces sur lequel nous avons effectué une enduction de résine SU-8 2005 à une vitesse de rotation de 3500 tr.min<sup>-1</sup> pour obtenir un film de 5 µm d'épaisseur. Le film plastique avec la résine est déposé par la suite sur le wafer des capots pour effectuer le transfert de la résine.

Les observations au microscope électronique du wafer capot avec la couche de résine transférée révèle que la couche de résine n'est pas homogène sur les pistes à coller comme l'illustre la figure 4.31.

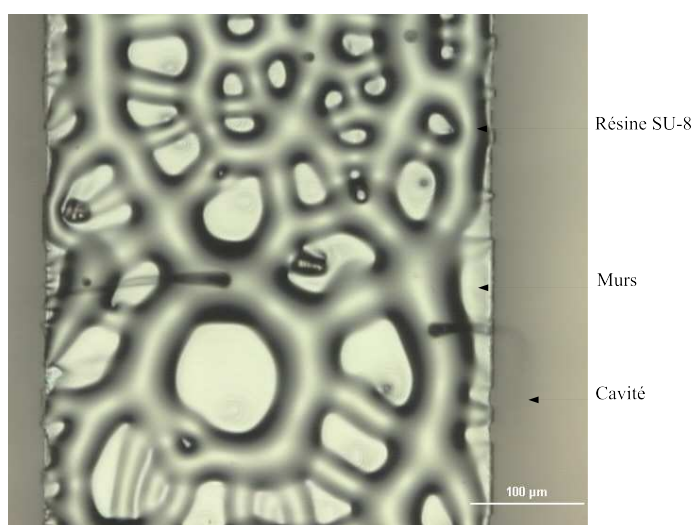


FIGURE 4.31 – Application d'une couche de résine SU-8 par un film en plastique

Au moment de retirer le film utilisé pour le transfert de la résine, nous avons constaté que la couche déposée forme des amas au niveau des zones de collage et ne donne pas lieu à une couche homogène. Cela engendre des problèmes d'étanchéité de notre cellule microfluidique après l'étape d'assemblage. En plus, la présence d'une couche de résine liquide ne facilite pas l'étape d'alignement des deux wafers avant la phase de compression.

Des tests de préparation de surface ont été effectués sur le film en plastique ainsi que sur les deux wafers pour résoudre ce problème comme par exemple un traitement

UV-ozone et un traitement oxygéné ( $O_2$ ) destinés à favoriser l'étalement de la résine. Cette solution s'est finalement révélée inadaptée pour remplir nos objectifs. La solution adoptée par la suite est l'utilisation de films de  $9,5 \mu m$  d'épaisseur de SU-8 (NANO<sup>TM</sup> SU-8 2000 Microchem) fabriqués par Micro-Chem. Ces films se présentent sous forme d'une couche de résine homogène et uniforme non polymérisée protégée par deux feuilles fines en plastique. La procédure développée pour l'application de ce film (figure 4.32) sur le wafer capot commence par une étape de préparation de surface du wafer capot par plasma UV-Ozone pour une durée de 60 min. Le wafer est posé par la suite sur une plaque chauffante à  $75^\circ C$  pendant 3 min. Dans le même temps nous préparons un film de SU-8 de diamètre 4 pouces destiné à être appliqué sur le wafer capot. L'utilisation d'un rouleau en PDMS est nécessaire pour évacuer les bulles d'air piégées entre le film et le wafer capot sans écraser le film de résine. Une étape de recuit de la résine à  $75^\circ C$  pendant 5 min est alors effectuée. Cette étape permet de ramollir la résine afin de bien l'étaler sur le wafer sans l'élimination totale du solvant.

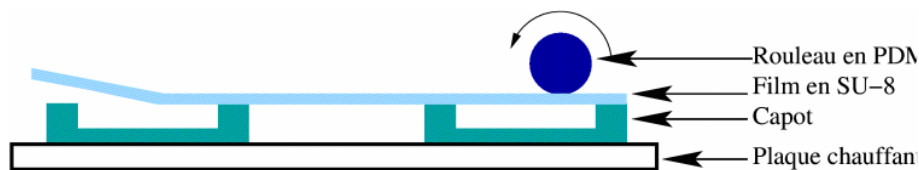


FIGURE 4.32 – Application d'une couche de résine SU-8 par un film en plastique

Une phase de repos de 5 min est alors obligatoire avant de retirer la deuxième feuille de protection. Les étapes effectuées, le wafer capot avec la résine est prêt pour être aligné avec le wafer capteur et pour l'étape de compression.

La figure (4.33) présente le résultat obtenu après un test d'étalement de ce film sur un wafer capot. Nous remarquons l'homogénéité de la couche de résine qui couvre la totalité des zones structurées. En plus, le fait d'utiliser un film « solide » facilite énormément l'étape d'alignement des deux wafers avant la compression.

Une fois ces étapes accomplies, nous passons à la phase de compression des plaquettes à l'aide de la machine de wafer bonding. Cette étape effectuée à température ambiante. Après avoir positionné les deux wafers dans la machine, une première phase de recuit à  $65^\circ C$  pendant 5 min avec une rampe de température de  $1^\circ C.min^{-1}$  est appliquée à notre empilement. La température passe ensuite à  $95^\circ C$  à une vitesse de  $2^\circ C.min^{-1}$ , puis est stabilisée à  $95^\circ C$ . Une force de 300 N est alors appliquée à l'aide d'un piston sur les deux wafers tout en maintenant la température à  $95^\circ C$  pendant 20 min. Une fois les 20 min écoulées, le piston est soulevé automatiquement et la température est ramenée à  $30^\circ C$  à une vitesse de  $1^\circ C.min^{-1}$ . La durée totale

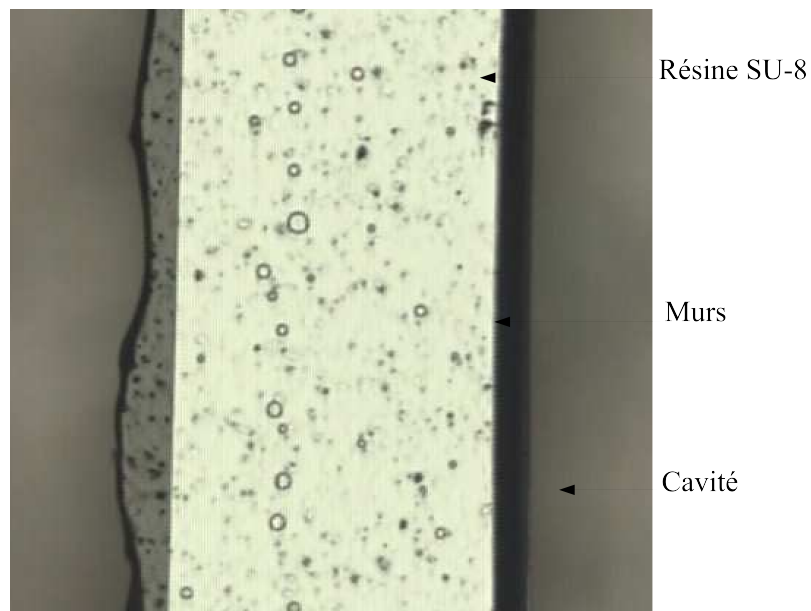


FIGURE 4.33 – Application d'un film de résine SU-8

de cette étape est de 4 heures.

Après ces étapes, les deux wafers collés sont découpés pour séparer les 35 systèmes de mesures ainsi réalisés. La figure 4.34 présente une image prise au MEB d'un capteur équipé de son capot en quartz. Nous constatons l'absence de désalignement entre les deux wafers ; ainsi, le capot protège bien les IDTs et ne laisse accès qu'à la zone sensible.

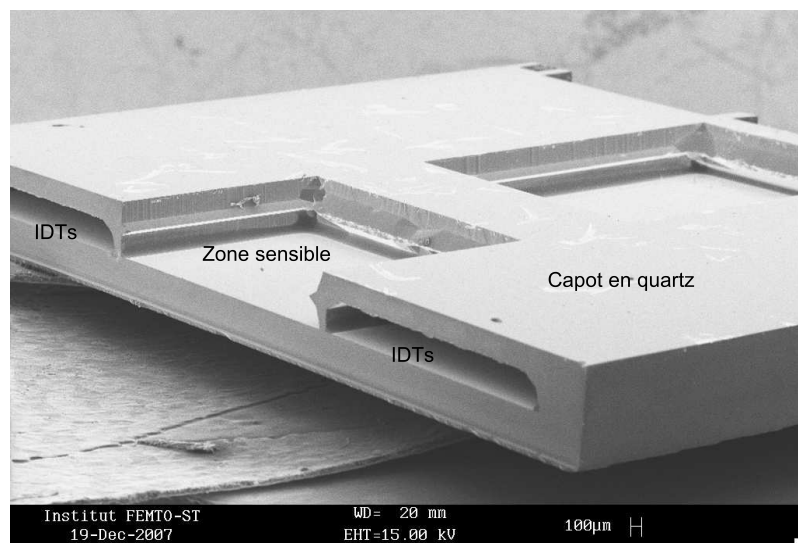


FIGURE 4.34 – Capteur équipé de son capot en quartz

Compte tenu des résultats présentés au paragraphe 4.2.3.2, l'augmentation de largeurs des zones couvertes par la résine SU-8 sur le chemin acoustique augmente

les pertes acoustiques. Le seul paramètre à prendre en compte pour définir la largeur des pistes sur le chemin acoustique est la force d'appui appliquée pendant l'étape de compression, sachant que l'épaisseur du film de SU-8 utilisé est de  $9,5 \mu\text{m}$ .

La figure 4.35 présente deux photos MEB pour deux assemblages réalisés avec deux forces d'appui différentes.

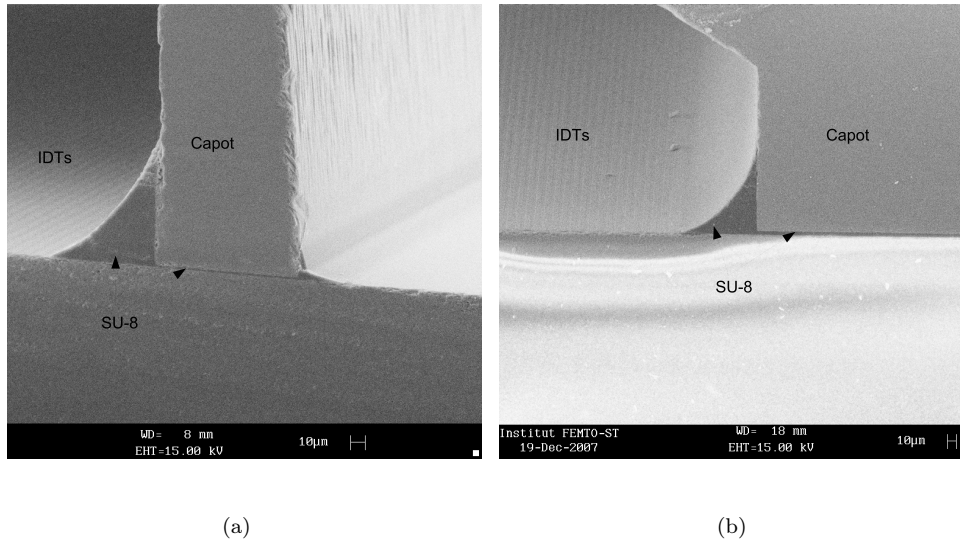


FIGURE 4.35 – Photos MEB de deux assemblages avec deux forces de compression : a)-300 N ; b)-150 N.

Avec une force de 300 N, nous remarquons la présence d'une fine couche de résine SU-8 de moins de  $1.5 \mu\text{m}$  d'épaisseur entre le capot et le capteur et l'étalement du reste de la résine sur  $40 \mu\text{m}$  à partir du bord des murs vers les IDTs. En revanche, avec une force de 150 N l'étalement de la résine se fait sur une largeur moindre alors que l'épaisseur de la couche de résine SU-8 présente entre les deux empilements est de  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

Les mesures de la fonction de transfert de ces deux types capteurs révèlent une forte atténuation de la réponse acoustique. D'autres tests ont été effectués avec des forces inférieures à 150 N et les résultats montrent qu'à partir d'une force d'appui de 75 N nous commençons à obtenir des fonctions de transfert compatibles avec le fonctionnement de notre système de mesure en conservant l'étanchéité voulue.

#### 4.4.5 Fonction de transfert capteurs équipés de leur capot

Nous présentons maintenant les caractéristiques électriques de capteurs encapsulés à l'aide de capots en quartz et en silicium avec différentes configurations



géométriques (différentes largeurs des murs au niveau du chemin acoustique (80, 100, 120, 140 et 200  $\mu\text{m}$ ) ainsi qu'avec trois différentes forces d'appui (75, 30, 15 N). Le but est d'étudier l'influence de ces paramètres sur la propagation de l'onde acoustique.

Avant de comparer les résultats obtenus avec les capteurs munis de capots en quartz et en silicium, nous étudions l'influence de la résistivité du wafer de silicium sur la propagation de l'onde acoustique. Pour cela, nous avons réalisé deux dispositifs avec des wafers de silicium de différentes valeurs de résistivité, une faible (entre 0,01 et 0,02  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) et l'autre élevée (entre 5-8  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

La figure 4.36 montre effectivement que l'utilisation d'un matériau semi-conducteur de faible résistivité pour réaliser l'encapsulation perturbe énormément la propagation de l'onde acoustique. Dans cette configuration, nous créons un court-circuit capacitif entre les IDTs et le capot malgré la présence d'une couche de résine isolante à l'interface quartz/silicium.

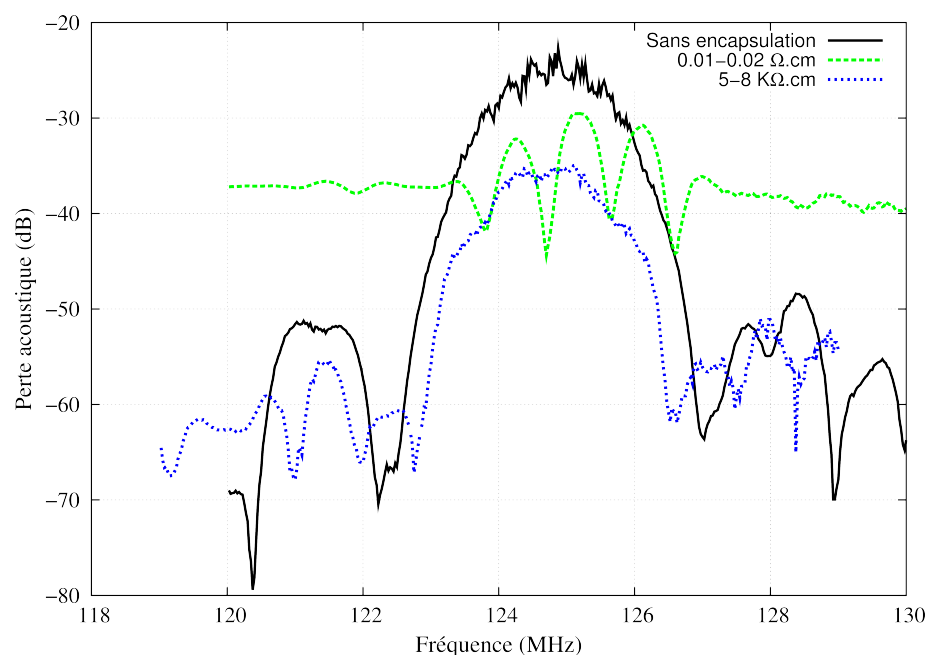


FIGURE 4.36 – Effet de la résistivité du capot sur la fonction de transfert en amplitude de capteurs encapsulés

Nous comparons maintenant les fonctions de transfert de dispositifs munis respectivement de capot en silicium résistif et en quartz. Les mêmes paramètres de réalisation cités auparavant ont été utilisés pour leur mise en œuvre. En particulier, la force d'appui appliquée ici est de 75 N. La figure 4.37 présente les résultats obtenus.



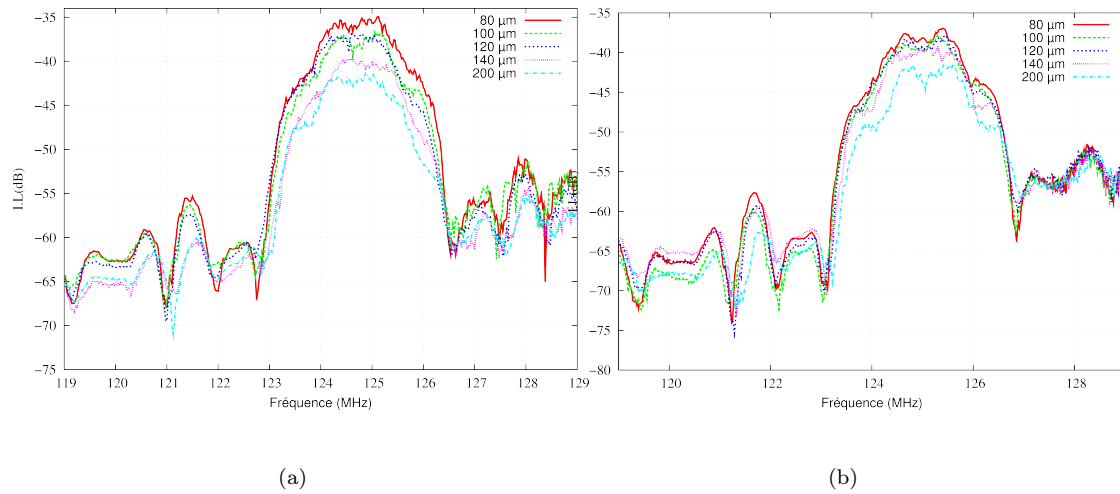


FIGURE 4.37 – Fonction de transfert de cinq capteurs encapsulés avec une force de compression de 75 N, (a) capot en silicium résistif (b) capot en quartz

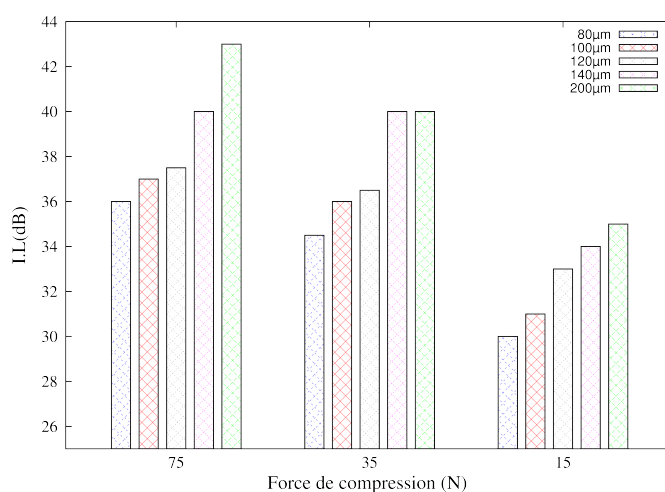
D'après les résultats obtenus nous constatons que l'onde acoustique est significativement perturbée par la présence des deux types de capot et que les pertes d'insertion augmentent selon la largeur des murs sur le chemin acoustique. Nous remarquons également que les pertes d'insertion engendrées par les capots en quartz sont légèrement supérieures à celle engendrées par les capots en silicium.

Étant donné l'utilisation des mêmes paramètres et méthode de collage pour la réalisation des deux capots, nous suspectons le mode manuel d'étalement du film de SU-8 sur les wafers capot d'être à l'origine des écarts constatés.

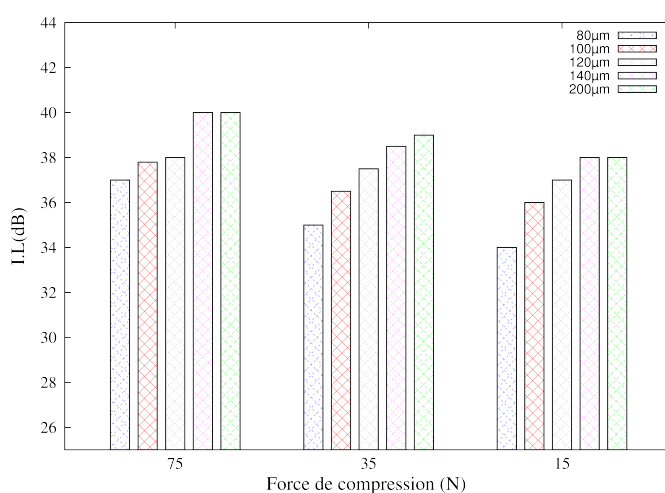
Afin de vérifier cette hypothèse et d'étudier l'influence de la force d'appui sur l'atténuation de l'onde acoustique, nous avons réalisé deux séries de dispositifs selon deux différentes forces de compression (30 N et 15 N) et le même mode d'étalement du film de SU-8 sur les wafers capots. Les mesures de pertes d'insertion à l'analyseur de réseau ont permis d'aboutir à la figure 4.38.

La comparaison des pertes pour une série de dispositifs selon les cinq configurations retenues et une force d'appui donnée nous montrons que les pertes d'insertion croissent avec l'augmentation de la largeur des murs sur le chemin acoustique et ce pour les deux types de matériaux : quartz comme silicium.

La comparaison des pertes d'insertion en fonction de la force de compression, pour le silicium comme pour le quartz, montre qu'avec la diminution de la force de



(a)



(b)

FIGURE 4.38 – Histogramme des pertes d'insertion de cinq dispositifs réalisés selon différentes forces de compression, (a) capot en silicium (b) capot en quartz

compression nous diminuons significativement les pertes d'insertion. La diminution s'explique par le fait que l'étalement de la résine en surface de propagation est proportionnelle à la force d'appui (figure 4.39). Les résultats présentés au paragraphe 4.2.3.2 confirment ces observations.

La comparaison des pertes d'insertion en fonction de la nature du substrat utilisé pour la réalisation des capots révèle que le silicium résistif s'avère plus favorable que le quartz. Les photographies MEB du dispositif avec un capot de quartz montrent l'absence de sous-gravure des différents motifs (murs de différentes épaisseurs),

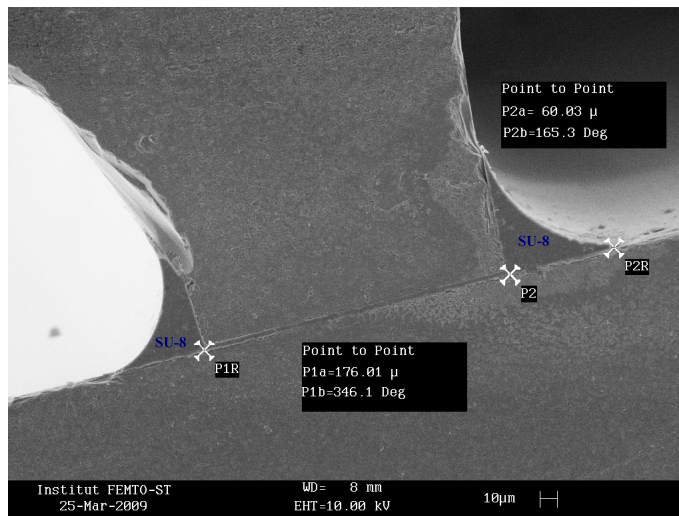


FIGURE 4.39 – Photographie MEB d'un assemblage avec une force de compression de 75 N

mais en revanche la non uniformité des structures comme le montre la figure 4.39. La mesure de la largeur des murs indique  $170\text{ }\mu\text{m}$  au lieu de  $100\text{ }\mu\text{m}$  prévus sur le masque de réalisation du capot. Par conséquence, nous relient la différence observée au niveau des pertes d'insertion à une question technologique de réalisation. L'étanchéité de ces deux types de cellules a été prouvée premièrement par la résistance de ces structures à toutes les étapes de développement et de découpage à la scie ainsi qu'à un test de séparation manuel des capots et des capteurs, et deuxièmement par un test fluide à l'aide de l'eau, l'éthanol et l'acétone comme des solutions tests. Ces tests de validation ont consisté à déposer une gouttelette de  $7\text{ }\mu\text{l}$  de volume de la solution au niveau de la cellule fluide à l'aide d'une micropipette. L'évolution de la réponse acoustique du capteur testé se fait à l'aide de l'analyseur de réseau Rohde & Schwarz. La durée de chaque test est de 120 min pour l'eau et 30 min pour l'éthanol ainsi que l'acétone.

## 4.5 Conclusion

Au sein de ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur la fabrication d'éléments destinés à l'encapsulation de capteurs à ondes de Love selon diverses approches technologiques. Nous avons aussi testé la mise en œuvre de capots étanches à base de matériaux polymères par moulage et par méthodes de photolithographie in-situ, ainsi que la fabrication d'une encapsulation microfluidique par usinage et report de structures en silicium et en quartz. Nous avons aussi mis en évidence de façon comparative les forces et faiblesses de ces différentes approches.

Nous avons étudié l'influence de l'ajout de ce système d'encapsulation sur le cap-

teur à ondes de surface de Love dans le but de trouver une solution d'encapsulation qui assure en même temps une bonne étanchéité avec les plus faibles pertes acoustiques possibles. Le tableau 4.2 résume les solutions proposées dans ces travaux ainsi que les résultats obtenus.

Solutions	Max I.L (dB)	Étanchéité	Commentaires
SU-8	31	Assuré	- Fabrication à l'échelle d'un wafer - Système protège la zone sensible
PDMS	28	Assuré	- Fabrication à l'unité - Système fermé
Si	30	Assuré	- Fabrication à l'échelle d'un wafer - Système fermé
Quartz	35	Assuré	- Fabrication à l'échelle d'un wafer - Système fermé

TABLE 4.2 – Résumé des solutions d'encapsulation des capteurs à ondes de surface de Love

Ces résultats mettent en évidence l'influence de la présence des structures (murs) sur le chemin de propagation de l'onde acoustique. Le degré de perturbation de l'onde acoustique dépend de la nature ainsi que la largeur de la structure placée sur le chemin acoustique. Dans le cas des capots en silicium, nous avons souligné l'influence de la conductivité du matériau sur la fonction de transfert des capteurs et la nécessité d'une forte résistivité pour minimiser les effets de courts-circuits capacitif néfastes au fonctionnement du capteur.

Nous pouvons conclure, d'après le tableau 4.2, que la solution qui répond le mieux à nos objectifs consiste à réaliser le capot en silicium résistif, vu le niveau des pertes d'insertion (-30 dB) compatible avec notre système de mesure et la facilité de réalisation des structures (gravure sèche à la place de la gravure humide) à l'échelle d'un wafer ainsi que la qualité des dispositifs réalisés.

Cette étude nous a montré que les capteurs à ondes de Love une fois encapsulés présentent dans le meilleur des cas des pertes d'insertion de 30 dB, malgré plusieurs tentatives d'amélioration de ce niveau de pertes, il n'a pas été possible de réaliser de dispositifs équipés de leur capot dépassant cette limite. Il semble en particulier nécessaire de considérer d'autres matériaux pour réaliser le système d'encapsulation pour réduire ces pertes et ainsi accéder à une dynamique de mesure étendue. De tels travaux dépassent les moyens et le temps disponibles dans le cadre de cette thèse.



---

## Chapitre 5

# Application du système de mesure à la détection de nanoparticules d'or

### 5.1 Introduction

La détection de nanoparticules en milieux liquides nécessite généralement une instrumentation lourde, coûteuse en équipements et en temps, comme la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) [136] et la spectrométrie UV-visible [137]. L'utilisation de ces systèmes nécessite d'effectuer des prélèvements sur les lieux d'analyses et les résultats concernant une éventuelle contamination sont obtenus après un temps très long. Les dispositifs à ondes acoustiques pourraient être dans certains cas à la base d'un système avantageux de remplacement grâce à leur petite taille, leur grande sensibilité et leur facilité d'utilisation ou encore la possibilité qu'ils offrent de réaliser des mesures sur site et en temps réel.

Les nanomatériaux constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant la structuration de la matière aux niveaux atomiques, moléculaires ou supramoléculaires, à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres. Nous pouvons alors observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique non-gravimétrique à cette échelle. De nouvelles propriétés biologiques, chimiques ou physiques apparaissent et de nombreuses applications industrielles et médicales se développent rapidement. Ainsi, nous pouvons considérer que l'avènement des nanotechnologies constitue un tournant majeur dans le développement industriel du XXI<sup>ème</sup> siècle.

Les nanoparticules d'or sont historiquement celles qui ont initié l'essor des nanotechnologies. L'intérêt pour les nanoparticules d'or reste encore vif aujourd'hui et suscite une grande partie des travaux dédiés notamment aux applications bi-

ologiques. Leurs possibilités d'applications sont non seulement liées aux propriétés intrinsèques de leur cœur métallique mais aussi et surtout à leurs énormes capacités de fonctionnalisation (et de multifonctionnalisation) en surface par greffage de molécules soufrées (notamment biologiques) [138, 139].

Les nombreuses méthodes de synthèses développées pour l'élaboration de nanoparticules d'or permettent tout d'abord l'accès à des particules stables et de taille adaptable en fonction de l'application sur une gamme de 2 à 200 nm [140, 141, 142]. La stabilité et la taille de ces nanoparticules en solution aqueuse (pour des applications biologiques) sont essentiellement fonction du ou des différents ligands soufrés greffés en surface des nanoparticules. Les propriétés intrinsèques du noyau métallique (masse atomique élevée, taille) permettent notamment une détection en microscopie électronique à transmission (MET) [143]. La signature de ces métaux est différente au microscope électronique, nous pouvons donc en utiliser plusieurs pour obtenir un marquage complexe.

Les hommes ont toujours été exposés à des particules fines et ultrafines, parfois à des concentrations importantes. Les particules peuvent pénétrer dans l'organisme à travers les poumons, la peau ou la paroi intestinale, chacun présentant une barrière plus au moins efficace à cette pénétration. Cependant, les nanoparticules produites naturellement sont inertes car elles résultent, dans la plupart des cas, de l'érosion d'un matériau massif inorganique. Dans le cas des nanoparticules artificielles, la problématique est totalement différente. À quelques exceptions près, la très grande partie des travaux portent sur la fonctionnalisation de la surface d'une nanoparticule pour lui conférer des propriétés nouvelles (bio-compatibilité, dispersion dans un liquide, organisation, etc.). Or si les défenses naturelles des organismes vivants (végétaux, animaux, humains) sont capables de résister aux nanoparticules naturelles, l'organisme peut être trompé par les particules artificielles car leur surface et « masquée » par une gangue biologique [144].

Ainsi, par la spécificité des nanostructures, les outils classiques d'évaluation et de gestion des risques sont à repenser et à adapter au contexte précis des nanotechnologies. S'agissant de l'évaluation des risques, celle-ci est en attente de plus amples connaissances sur le comportement, la capacité de diffusion/dispersion dans l'environnement, les interactions potentielles avec d'autres composantes environnementales, la métrologie et la toxicité humaine des nanoparticules manufacturées, données préalables à toute évaluation de risque.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude de détection de nanoparticules d'or en phase liquide fonctionnalisées par une molécule biologique (avidine) à l'aide du capteur à ondes de surface étudié précédemment et équipé de sa cellule de mesure,

afin d'en valider le fonctionnement et de montrer la faisabilité de la détection de nanoparticules biocompatibles selon cette approche. Nous détaillerons dans un premier temps les étapes de préparation du système de mesure, à savoir le nettoyage, la fonctionnalisation de la zone sensible et ensuite la détection des nanoparticules ainsi que les résultats issus de test menés en environnement de laboratoire.

## 5.2 Fonctionnalisation de la zone sensible

L'utilisation des capteurs à ondes de surface dans le domaine biologique (biocapteurs) nécessite des étapes de préparation de la zone sensible du capteur. La modification de cette zone sensible constitue l'étape déterminante pour pouvoir s'inscrire dans un contexte de biotechnologie. Le but de la fonctionnalisation est de rendre cette zone compatible avec la fixation de molécules biologiques, pour former un biocapteur.

De nombreuses études montrent que les conditions de formation d'une monocouche sur un support sont dépendantes de nombreux facteurs [145] tels que :

- les temps d'exposition à la solution de fonctionnalisation. C'est le facteur déterminant : il existe des durées optimales d'immersion pour lesquelles la fonctionnalisation s'effectue avec un rendement suffisant et reproductible,
- la structure de la surface que nous voulons fonctionnaliser, dans notre cas une surface de  $\text{SiO}_2$ ,
- l'état chimique de surface. Il peut se révéler déterminant dans la cinétique et la densité de fixation des composées de fonctionnalisation : le degré d'oxydation des surfaces est l'un des agents décisifs,
- les solvants : la pureté des solvants est fondamentale pour éviter la contamination de surface,
- la concentration des précurseurs de la fonctionnalisation : la quantité doit être suffisante pour fonctionnaliser l'ensemble de la surface, mais ne doit pas excéder des valeurs de concentration qui peuvent engendrer des phénomènes d'homo-polymérisation.

### 5.2.1 Principales méthodes d'immobilisation du biorécepteur

Dans la construction d'un biocapteur, l'immobilisation du biorécepteur sur la surface du transducteur est une étape cruciale. Les techniques d'immobilisation peuvent être divisées en six classes principales [146], à savoir l'adsorption physique, l'inclusion, le confinement, le couplage covalent, la réticulation et la technique Langmuir-Blodgett comme le montre la figure 5.1.



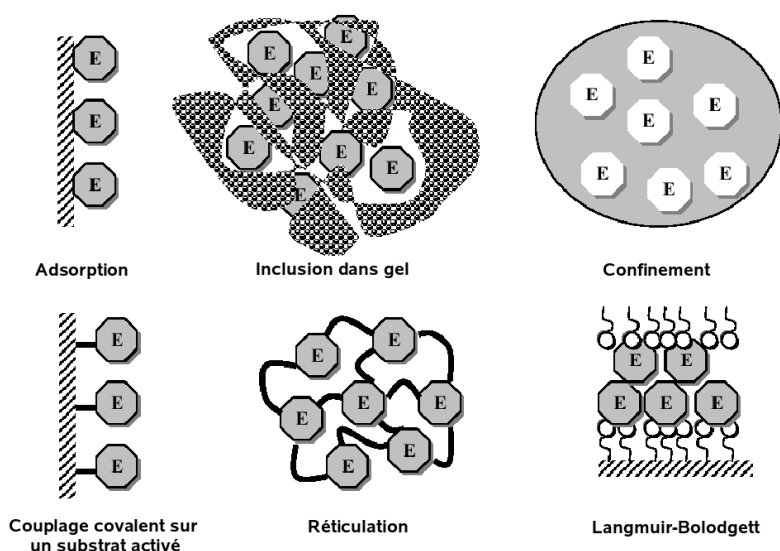
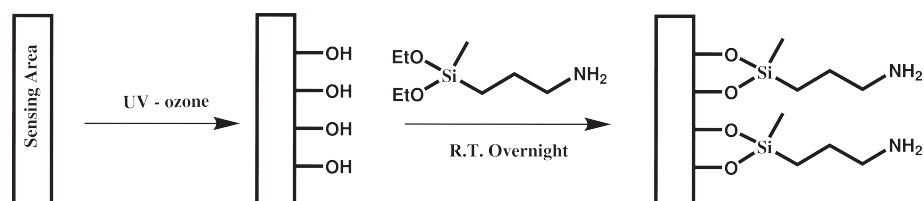


FIGURE 5.1 – Méthodes d'immobilisation d'une enzyme - Extrait de [146]

Le couplage covalent est la technique d'immobilisation utilisée dans notre cas. Il conduit à des liaisons fortes entre la biomolécule et la surface du transducteur. En effet, cette technique d'immobilisation exige la présence de groupements fonctionnels complémentaires sur la surface du transducteur et sur la cible. Ces groupements sont en général de type carboxylique ( $-\text{COOH}$ ), amine ( $-\text{NH}_2$ ), hydroxyle ( $-\text{OH}$ ) ou thiol ( $-\text{SH}$ ). Cette technique d'immobilisation permet l'obtention de membranes monomoléculaires, des liaisons stables et des contraintes diffusionnelles limitées. Cependant, parmi les inconvénients du couplage covalent, nous pouvons citer la nécessité d'une surface de transducteur facilement fonctionnalisable pour obtenir finalement un grand nombre de sites actifs.

La première étape de la fonctionnalisation consiste à nettoyer et oxyder la zone sensible de notre capteur à ondes de surface par un traitement de rayonnement UV sous atmosphère d'ozone ( $\text{O}_3$ ) (machine de type 42-220, Jelight) pendant 1 heure. Le but de cette étape est de nettoyer et d'oxyder la surface de la zone sensible afin de créer une couche nanométrique de silanols  $\text{Si-OH}$  [134]. Directement après cette étape, le capteur est plongé dans l'éthanol à température ambiante en présence du 3-Aminopropyl-diéthoxy-méthylsilane (Sigma-Aldrich) durant une nuit (12 h). L'enchaînement des étapes décrites plus haut est représenté en figure 5.2.

Le but principal de ces opérations est d'assurer la formation des terminaisons amine nécessaires pour le greffage de nouvelles chaînes fonctionnelles sur la zone sensible. Après, le capteur à ondes de surface est rincé avec de l'éthanol et chauffé pendant 30 minutes à  $80^\circ\text{C}$  pour éliminer les traces résiduelles de solvant. Après

FIGURE 5.2 – Fonctionnalisation de la zone sensible ( $\text{SiO}_2$ ) avec une monocouche d'amine

cela, nous accomplissons la deuxième étape de fonctionnalisation avec la solution de Glutéraldéhyde (Sigma-Aldrich) (figure 5.3).

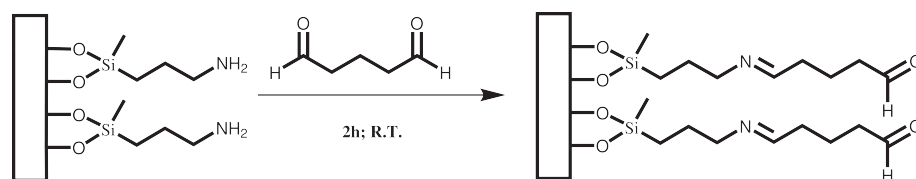


FIGURE 5.3 – Fonctionnalisation de la zone sensible du capteur avec du Glutéraldéhyde

Pendant cette étape, la réponse acoustique (pertes d'insertion et phase) a été enregistrée en temps réel pendant les 2 heures requises de la fonctionnalisation de la zone sensible en utilisant le banc de mesure décrit ci-dessous.

### 5.3 Description du banc de mesure

Le capteur à ondes de surface muni de sa cellule de mesure sur puce est inséré dans la chaîne de mesure comme illustré sur la figure 5.4. L'acquisition des données se fait en temps réel via une carte GPIB qui relie l'analyseur de réseau à l'ordinateur.



FIGURE 5.4 – Acquisition des données de l'analyseur de réseau

Le principe de la mesure des propriétés d'un liquide à l'aide du capteur à ondes de Love suit le protocole suivant [27], illustré en figure 5.5 :

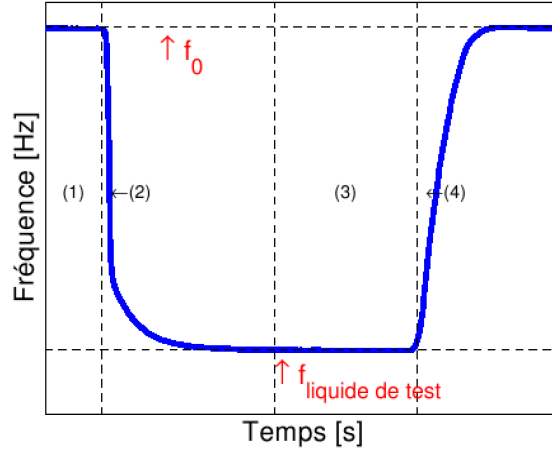


FIGURE 5.5 – Exemple de réponse en fréquence typique d’un capteur à ondes de Love, muni d’une cellule de mesure. La phase de remplissage de l’étape 1 n’est pas illustrée sur ce schéma

- injection d’un liquide de référence dans la cavité microfluidique ;
- attente de la stabilisation de la fréquence d’oscillation de la boucle (1) ;
- injection du liquide de test (2) ;
- nouvelle attente de régime permanent (3) ;
- injection du liquide de référence afin de rincer la cavité et de regagner la ligne de base (4).

La mesure de la variation de fréquence  $\Delta f$  est définie comme la différence entre la fréquence obtenue avec le liquide de test après stabilisation  $f_{\text{liquidedetest}}$  et la fréquence de la ligne de base  $f_0$  :

$$\Delta f = f_{\text{liquidedetest}} - f_0 \quad (5.1)$$

Il est fréquent de parler de la variation relative de fréquence, notamment utilisée dans la définition de la sensibilité à l’effet de masse du capteur à ondes de surface de Love. Cette variation relative de fréquence est définie ainsi [27] :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{f_{\text{liquidedetest}} - f_0}{f_0} \quad (5.2)$$

Après la description de notre banc de mesure, nous présentons maintenant le suivi en temps réel des variations de phase reliées à la fréquence par la célérité de l’onde et d’amplitude de l’onde acoustique durant les 2 heures de la fonctionnalisation de la zone sensible avec du Glutéraldéhyde (figure 5.6). Le dépôt de la solution de fonctionnalisation a été effectué manuellement à l’aide d’une micropipette.

Après vérification du bon fonctionnement de notre système de mesure une fois la première partie de fonctionnalisation achevée (-32 dB : partie air), une gouttelette de glutéraldéhyde de 7  $\mu\text{l}$  de volume a été déposée au niveau de la zone sensible.

Cette opération a été répétée six fois en 2 heures afin d'éviter l'évaporation de la solution déposée. Le dépôt de la solution de fonctionnalisation engendre des variations décroissantes remarquables de la phase et de l'amplitude du signal acoustique allant de (-35 dB, 100°) à (-63 dB, -20 °). Après ces 2 heures de fonctionnalisation, la cellule de mesure a été rincée plusieurs fois pour éliminer les surplus de réactif inutilisé.

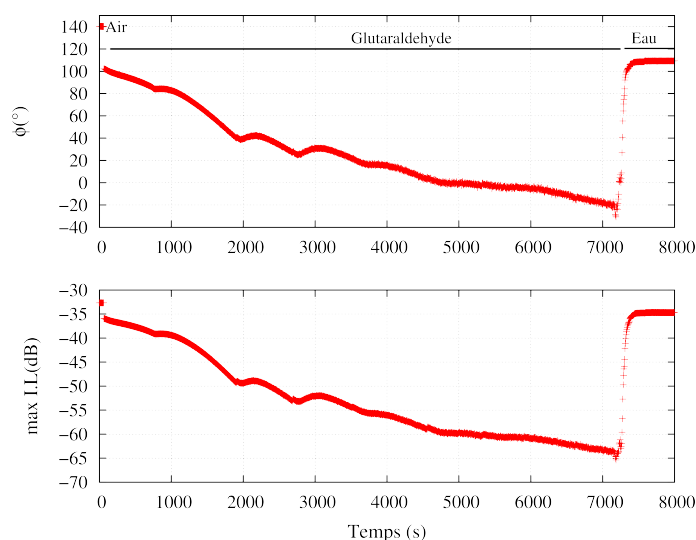


FIGURE 5.6 – Variation de la phase et l'amplitude en fonction du temps pour la solution Glutéraldéhyde

La ligne de base initiale a été alors établie avant de commencer l'adsorption du streptavidine-or (Sigma-Aldrich : Streptavidin-gold from *Streptomyces avidinii*) (figure 5.7).

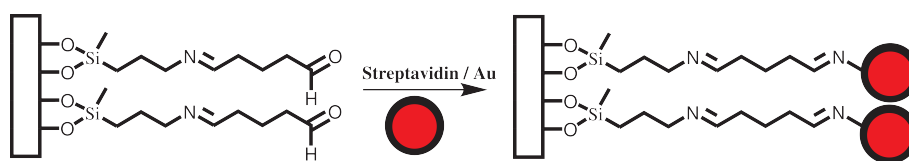


FIGURE 5.7 – Greffage de la molécule de Streptavidine-or sur la zone sensible

## 5.4 Détection de la Streptavidine-or

La streptavidine est une protéine tétramère de 52800 Da (dalton) purifiée par la bactérie *Streptomyces avidinii*. Elle se trouve être d'une grande utilisation en biologie moléculaire de par sa très forte affinité avec la biotine (également connue

sous le nom de vitamine H). Elle est capable de fixer 4 molécules de biotine avec une affinité de  $10^{13} \text{ M}^{-1}$ . La constante de dissociation ( $K_d$ ) de la biotine-Streptavidine est de l'ordre de  $10^{-15} \text{ mol.l}^{-1}$ , se classant parmi les plus fortes interactions non-covalentes connues dans la nature.

La solution mère de streptavidine-Au a été diluée dans l'eau déionisée pour préparer une solution dont la concentration est de 10 % de la solution commerciale ( $0,14 \text{ g.l}^{-1}$ ).

Les variations de l'amplitude et de la phase engendrées par le dépôt de la solution aqueuse de Streptavidine-or au niveau de la zone sensible sont enregistrées pour suivre l'adsorption de cette molécule sur la surface fonctionnalisée.

La zone sensible est chargée avec une gouttelette d'eau déionisée de  $7 \mu\text{l}$  de volume à l'aide d'une micropipette. Une fois le signal stabilisé (3 dB de pertes supplémentaires dus à la présence du liquide au niveau de la zone sensible [147]) correspondant à une ligne de base à environ  $34,7 \text{ dB}/109^\circ$  (figure 5.8), une gouttelette de  $7 \mu\text{l}$  de streptavidine-Au à une concentration de 10 % est déposée au niveau de la zone sensible à  $t = 8200 \text{ s}$ . Ce dépôt engendre des variations décroissantes de phase et d'amplitude du signal acoustique. À  $t = 9200 \text{ s}$  une deuxième gouttelette est déposée avant l'évaporation de la première. Les rinçages ultérieurs (autour des dates 9700, 10500 et 11700 s) induisent des variations de phase et d'amplitude moins marquées et une nouvelle ligne de base est observée à  $34.8 \text{ dB} / 107^\circ$ .

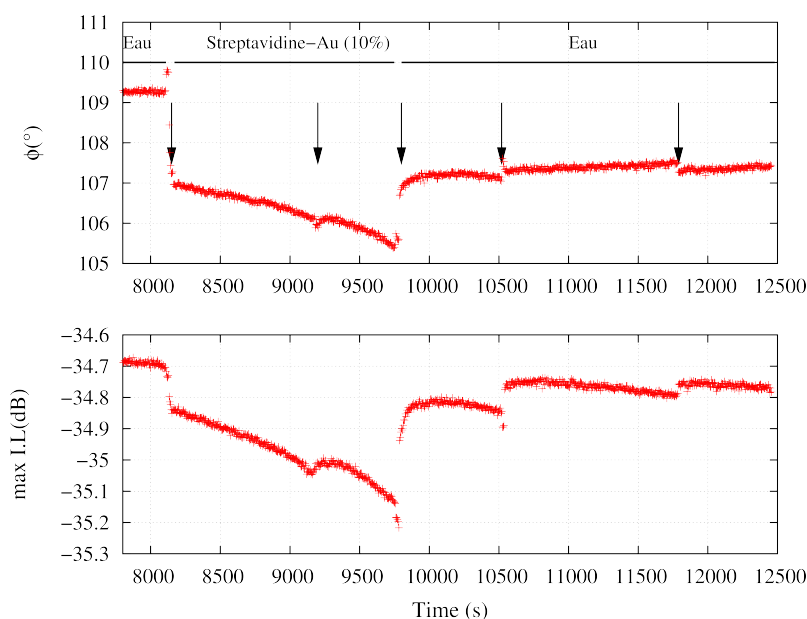


FIGURE 5.8 – Variation de l'amplitude et la phase en fonction du temps pour la solution streptavidine-Au (10 %)

Après le dépôt de la solution streptavidine-Au, le signal ne revient pas à son

niveau de base après rinçage à l'eau. Ceci indique une probable adsorption de matière sur la surface de la zone sensible du capteur à ondes de surface. Cette variation entre les deux lignes de base est a priori associée au greffage de la streptavidine-Au sur la zone sensible.

Quatre solutions aqueuses avec différentes concentrations (10, 5, 1 et 0,5 %) de la solution commerciale du Streptavidine-Au ont été analysées par notre système de mesure. Les capteurs utilisés pour la détection des différentes concentrations sont préparés selon le même procédé de fonctionnalisation décrit auparavant.

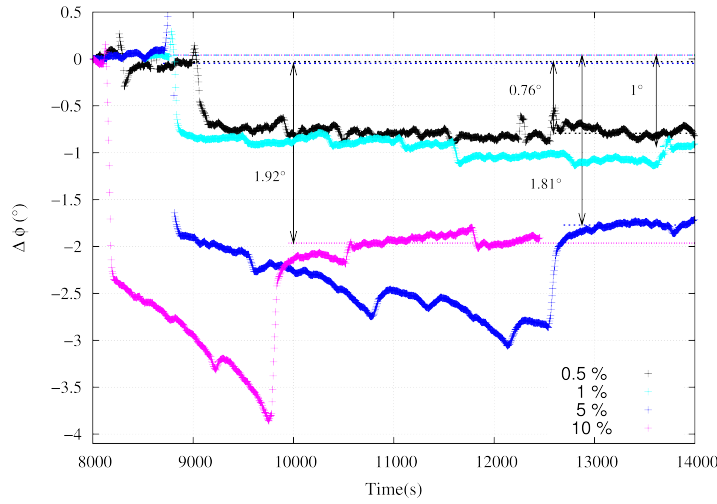
La figure (5.9) présente les résultats obtenus. En (a) nous présentons les variations de phase en fonction du temps pour les quatre concentrations et en (b) les variations de phase en fonction des différentes concentrations de la solution Streptavidine-Au.

Ces courbes tendent à montrer que la saturation de la zone sensible est atteinte pour des concentrations égales à 5 %. En se fondant sur les points expérimentaux obtenus et les barres des erreurs tracées, nous pouvons interpoler les résultats selon une loi en  $B(1-e^{-\frac{C}{A}})$  avec  $A, B, C$  des facteurs d'ajustements calculés par régression ( $A = 3,78458$ ;  $B = 1,87536$  et  $C = 3,23122$ ).

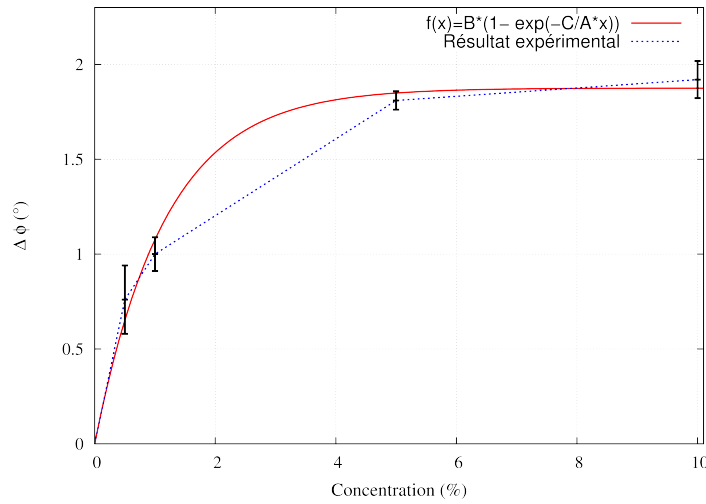
D'après ces deux courbes, nous remarquons l'absence d'un point de mesure d'une solution de streptavidine-Au d'une concentration située entre 2 et 4 % pour confirmer que la loi utilisée interpole exactement nos résultats expérimentaux et d'utiliser cette courbe comme courbe d'étalonnage pour une gamme de concentration située entre 0 et 10 % de concentration de la solution mère. Nous déduisons également que la densité de greffage dépend de la concentration en molécules cibles du corps testé jusqu'à une valeur de 5 % au-delà de laquelle la surface s'avère systématiquement saturée.

#### 5.4.1 Calcul de la masse adsorbée

La limite de détection des capteurs à ondes de surface de Love est dans la gamme de  $60 \text{ ng.cm}^{-2}$  déduite à partir de la sensibilité gravimétrique intrinsèque du capteur [103] ( $250 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ ) et du bruit de mesure de phase ( $0,3^\circ$ ). La relation qui relie les variations de phase et de fréquence est donnée par la formule suivante :



(a)



(b)

FIGURE 5.9 – Variations de phase en fonction du temps pour les différentes concentrations testées de solution streptavidine-Au, (a) en fonction du temps (b) en fonction de la concentration

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta f} = 360 \frac{L}{V} = 3.710^{-4} \text{ } ^\circ .Hz^{-1} \quad (5.3)$$

avec  $V$  la vitesse de propagation de l'onde acoustique ( $5100 \text{ m.s}^{-1}$ ) et  $L$  la distance centre à centre entre les transducteurs interdigité (5,23 mm).

Nous rappelons la formule de la masse adsorbée détaillée auparavant dans le

chapitre 3 :

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{\Delta f}{f.S} \quad [ng.cm^{-2}] \quad (5.4)$$

D'après les deux formules (6.3, 6.4), nous déduisons la masse adsorbée au niveau de la zone sensible pour chaque concentration de la solution streptavidine-Au. Le tableau suivant (5.1) présente les résultats obtenus.

Solutions %	0,5	1	5	10
$\Delta f$ ( $10^4 Hz$ )	0,21	0,27	0,49	0,52
$\frac{\Delta m}{A}$ ( $ng.cm^{-2}$ )	56	86	156	166

TABLE 5.1 – Masse adsorbée par unité de surface en fonction de la concentration de la solution streptavidine-Au.

Les résultats obtenus par le calcul de la masse adsorbée par unité de surface confirment que la saturation à  $166 ng.cm^{-2}$  est compatible avec le modèle géométrique d'une molécule qui sature la surface.

La Streptavidine est une protéine tétramère de  $52800 g.mol^{-1}$ . Pour une surface saturée à  $166 ng.cm^{-2}$  nous avons  $3,14 \cdot 10^{-12} mol.cm^{-2}$  ce qui signifie  $1,8 \cdot 10^{12}$  molécules. $cm^{-2}$ , impliquant que dans  $1 cm$  nous avons  $1,3 \cdot 10^6$  molécules. Donc chaque molécule de Streptavidine-Au occupe un carré de  $8 nm$  de coté.

Avec une masse volumique de  $1,45 g.cm^{-3}$  ( $\rho_{protine} \sim 1$  et  $1,5 g.cm^{-3}$ ) et une masse de saturation de  $166 ng.cm^{-2}$ , nous déduisons que chaque molécule de Streptavidine-Au occupe une épaisseur de  $1,1 nm$ .

## 5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, un protocole permettant la fonctionnalisation de la zone sensible du capteur à ondes de surface a été proposé. Ce dernier a été optimisé de façon à obtenir une couche de glutéraldéhyde la plus homogène possible à la surface du capteur. En utilisant une ligne à retard à ondes de Love, nous avons montré qu'il est possible de suivre en temps réel tout le protocole de greffage de la couche.

Le même protocole a été utilisé pour la préparation des quatre systèmes de mesure afin de détecter la présence des nanoparticules d'or combinées avec les molécules de streptavidine dans quatre solutions aqueuses avec différentes concentrations faibles. L'étude de la détection des nanoparticules d'or combinées avec les molécules de streptavidine nous a permis d'une part de valider le bon fonctionnement de notre système de mesure à savoir l'étanchéité (durée de manipulation 5 heures), et d'autre part de montrer la possibilité de greffer des molécules de streptavidine-Au sur une



surface de silice (zone sensible) fonctionnalisée préalablement et de valider la possibilité d'utiliser les capteurs à ondes de surface de Love pour la détection de ces nanoparticules en saturation.

Avec une sensibilité gravimétrique de  $250 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ , nous avons réussi à détecter la présence d'une masse absorbée de  $56 \text{ ng.cm}^{-2}$  de streptavidine-Au greffée sur la zone sensible correspondent à une dilution de 0,5, 1, 5 et 10 %. La saturation de notre système de mesure a été observée pour des concentrations de 5 % de la solution mère de streptavidine-Au, ce qui correspond à une masse absorbée de  $156 \text{ ng.cm}^{-2}$ .

Dans l'objectif de mesurer la réponse spécifique due à la détection et d'augmenter la sensibilité du capteur, un montage en mode différentiel des lignes à retard est envisageable. Une première ligne (ligne sensible) est fonctionnalisée pour être sensible à la présence de nanoparticules d'or et la seconde ligne (ligne de référence) est non fonctionnalisée. La différence des deux signaux nous donne alors la réponse spécifique seule indépendamment de la température de la solution et des contraintes sur le substrat.

---

# Conclusion générale

Ces trois années de recherche m'ont permis d'aborder un vaste champ disciplinaire dans les domaines de la conception, de la modélisation, de la fabrication et de la caractérisation de systèmes de mesure à base de dispositifs à ondes élastiques guidées dites de Love. Les travaux présentés au cours des cinq chapitres précédents s'inscrivent dans le cadre de la réalisation d'un capteur passif à ondes acoustique de surface de Love utilisable pour des applications en milieux liquides, et plus particulièrement de la détection de nanoparticules en solution aqueuse.

Nous avons d'abord proposé un état de l'art des capteurs à ondes acoustiques. Cela nous permet de situer les dispositifs à ondes de Love dans un contexte général d'étude de la sensibilité des divers types d'ondes acoustiques existants. Il en ressort que les ondes de Love réunissent les avantages d'une sensibilité gravimétrique compatible avec celles recherchées par notre application et d'une possibilité d'utilisation en milieu liquide.

Des outils de simulation permettant la caractérisation de la propagation des ondes acoustoélectriques guidées dans une ligne à retard ont été utilisés. Ils s'appuient sur le calcul de la fonction de Green du substrat multicouche, de sa permittivité effective de surface ou d'interface, pour en extraire la vitesse de phase, le coefficient de couplage électromécanique, ainsi que l'atténuation des modes. Un autre modèle plus complet fondé sur les outils analytico-numériques a permis de prendre en compte le système d'électrodes en surface de l'empilement multicouche, et d'en extraire de façon fine les paramètres de propagation des ondes guidées. Réintégrés dans un modèle de matrice mixte, ils permettent la simulation électrique de la ligne à retard dans son ensemble. Ils ont été validés et confrontés à l'expérience dans le cas d'une étude de la sensibilité de tels dispositifs à la viscosité et de son utilisation pour des mesures quantitatives dans le cas de la caractérisation du comportement acoustique d'une couche mince de polymère déposée sur le capteur pour différentes conditions (insolation, traitement thermique).

La réalisation des dispositifs acoustiques à ondes de Love a fait l'objet dans un premier temps d'une étude descriptive de chaque élément constituant notre ligne à retard suivie par la mise en œuvre de procédés technologiques de fabrication nécessaires. La caractérisation électrique des dispositifs fabriqués à l'aide d'un analyseur de réseau (Rohde & Schwarz), montrent des niveaux de pertes compatibles avec notre application et comparables à ce qui est communément obtenu pour les autres types de dispositifs à ondes acoustiques (SAW, SH-APM).

La faisabilité de pilotage les capteurs à ondes de surface à l'aide d'une électronique d'interrogation a été démontrée. Cette électronique présente l'avantage d'être plus aisément miniaturisable et portable qu'un analyseur de réseau et s'avère indispensable pour l'exploitation industrielle de nos développements. La caractérisation des dispositifs à ondes de Love vis-à-vis à la température nous a permis d'estimer la limite de détection de nos capteurs en régimes de mesure absolue et différentiel, mettant en évidence l'intérêt de la seconde voie pour réduire cette limite au plus bas.

L'utilisation des capteurs à ondes de Love en milieux liquides nécessite la réalisation d'une cellule de mesure de localisation des liquides sur le substrat piézoélectrique. Cette dernière doit être compatible avec la propagation des ondes de surface, supportant les traitements aux solvants organiques, et étanche sur toute la durée d'une expérience. Nous nous sommes imposés de plus de développer une méthode d'encapsulation à l'échelle de substrat de diamètre de 4 pouces. Deux ensembles de technologies ont été utilisées : les technologies polymères (organiques), et les technologies silicium et verre (minérales).

La résine SU-8 nous a permis de réaliser un système de mesure étanche avec des pertes acoustiques de l'ordre de 30 dB avec une méthode de fabrication collective. En revanche, l'utilisation de ce système pour la détection d'espèces (bio)chimiques a révélé sa fragilité et donc sa limite. Cette fragilité se résume dans les précautions nécessaires lors de son utilisation pour éviter sa détérioration. Le polydiméthylsiloxane (PDMS) a permis de réaliser des cellules de mesure par montage unitaire étanche et qui présentent des faibles pertes acoustiques.

La comparaison entre les deux matériaux utilisés révèle que l'impact de murs de PDMS sur les pertes dans la bande est notablement moindre que celui du mur en SU-8 (pas de réflexion acoustique, absorption des modes résonants).

Comme le silicium résistif, le quartz en coupe Z a permis de réaliser un système de mesure étanche. Un tel système avec des faibles pertes acoustiques a été réalisé, avec une structure de faible largeur de murs sur le chemin acoustique (80  $\mu\text{m}$ ) et une

---

faible force de compression (15 N) durant l'étape de fabrication. Des points de vue technologiques et opératoire, le silicium résistif s'avère plus favorable que le quartz.

Afin de montrer la faisabilité d'expériences de détection de nanoparticules en suspension utilisant les dispositifs à ondes de Love, un protocole de fonctionnalisation de la zone sensible de notre système de mesure a été développé avec comme objectif l'adsorption de nanoparticules d'or fonctionnalisées par une molécule biologique en phase liquide. Les résultats obtenus démontrent qu'à l'aide d'un tel dispositif nous pouvons détecter des quantités au delà de  $60 \text{ ng.cm}^{-2}$ .

Les travaux présentés dans ce manuscrit constituent une première étape encourageante d'un vaste projet de recherche de méthodes d'encapsulation de capteurs à ondes de surface et en plus particulier de Love pour les applications en milieux liquides. Il reste cependant à finaliser le système d'encapsulation de notre capteur chimique afin de l'alimenter par des capillaires (entrée et sortie) branchées à une (micro)pompe permettant l'asservissement du système dans un but d'automatisation du banc de mesure. Une étude préliminaire de l'architecture de cette nouvelle cellule fermée est envisageable, afin de trouver la configuration la mieux adaptée pour une telle application et qui assure une mesure fiable, en garantissant la maîtrise des phénomènes rhéologiques ainsi induits au sein de notre cellule (cavitation, dégazage, etc.).

Nous avons développé de nombreux efforts, durant cette thèse pour mettre au point des capteurs appariés sur tranche destinés à la mesure différentielle. Les tests en température effectués selon ce mode maître en effet la possibilité de repousser la limite de détection à des niveaux rarement atteints en environnement industriel et en régime routinier. Bien que connu de longue date, cette approche reste rarement mise en œuvre du fait des contraintes technologiques et de mise œuvre qu'elle impose. Au vu des résultats auxquels elle donne accès, il semble néanmoins incontournable d'y consacrer encore un effort conséquent pour sa maîtrise et sa banalisation, en particulier pour la détection de nanoparticules à laquelle nous nous sommes attelés. L'importance de tels moyens de détection se révélera au fur et à mesure de l'inévitable développement de l'industrie des nanotechnologies.



---

## Annexe A

# Constantes caractéristiques des matériaux utilisés

### A.1 Introduction

Les constantes sont toutes présentées selon le même arrangement, soit la matrice  $6 \times 6$  des constantes élastiques (seules données utiles pour les métaux dans nos calculs) normalisée en  $10^{11}$  Pa, la matrice  $3 \times 6$  des constantes élastiques en  $\text{Cb.m}^{-2}$  et la matrice  $3 \times 3$  des constantes diélectriques en  $10^{-11} \text{ F.m}^{-1}$ . La masse volumique est alors indiquée en  $\text{tonnes.m}^{-3}$ . Suivent les pertes élastiques, piézoélectriques et diélectriques selon le même arrangement matriciel. Les parties imaginaires des constantes élastiques correspondant au produit de la pulsation par les coefficients de viscoélasticité s'expriment également en Pa. De même, les pertes diélectriques s'expriment telles que  $\varepsilon = \varepsilon_r - j\varepsilon_r \text{tg}(\delta)$ . et sont en  $\text{F.m}^{-1}$

Les valeurs données ici sont caractéristiques des matériaux à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ), sauf indication spécifique.

## A.2 Quartz

0.7850E+00	0.1610E+00	0.1611E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.1610E+00	0.7851E+00	0.1612E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.1611E+00	0.1612E+00	0.7852E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.3120E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.3121E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.3122E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.3320E+01	0.0000E+00	0.0000E+00			
0.0000E+00	0.3320E+01	0.0000E+00			
0.0000E+00	0.0000E+00	0.3320E+01			
0.2200E+01					
0.7850E-03	0.1610E-03	0.1611E-03	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.1610E-03	0.7851E-03	0.1612E-03	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.1611E-03	0.1612E-03	0.7852E-03	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.3120E-03	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.3121E-03	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.3122E-03
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.3320E-02	0.0000E+00	0.0000E+00			
0.0000E+00	0.3320E-02	0.0000E+00			
0.0000E+00	0.0000E+00	0.3320E-02			

### A.3 SiO<sub>2</sub>

0.7850E+00 0.1610E+00 0.1611E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.1610E+00 0.7851E+00 0.1612E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.1611E+00 0.1612E+00 0.7852E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.3120E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.3121E+00 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.3122E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.3320E+01 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.3320E+01 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.3320E+01  
0.2200E+01  
0.7850E-03 0.1610E-03 0.1611E-03 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.1610E-03 0.7851E-03 0.1612E-03 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.1611E-03 0.1612E-03 0.7852E-03 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.3120E-03 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.3121E-03 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.3122E-03  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.3320E-02 0.0000E+00 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.3320E-02 0.0000E+00  
0.0000E+00 0.0000E+00 0.3320E-02



## A.4 Or

0.1860E+01	0.1570E+01	0.1570E+01	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.1570E+01	0.1860E+01	0.1570E+01	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.1570E+01	0.1570E+01	0.1860E+01	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.4200E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.4200E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.4200E+00
0.1930E+02					
0.8110E-02	1.0570E-02	1.0570E-02	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
1.0570E-02	0.8110E-02	1.0570E-02	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
1.0570E-02	1.0570E-02	0.8110E-02	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.2830E-02	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.2830E-02	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.2830E-02

---

## Annexe B

# Analyse tensorielle

### B.1 Tenseur des contraintes

Considérons un solide soumis à des actions extérieures. Dans le solide déformé apparaissent des tensions mécaniques appelées contraintes qui tendent à le ramener dans son état de repos, et assurent l'équilibre de la matière. Ces contraintes sont homogènes à une force par unité de surface.

Soit en repère orthonormé,  $\Delta F_i$  la composante sur l'axe  $i$  de la force  $\Delta F$  exercée sur l'élément de surface  $\Delta S_j$  perpendiculaire à l'axe  $j$ . La contrainte  $T_{ij}$  est définie par la limite du rapport  $\Delta F_i / \Delta S_j$  quand  $\Delta S_j$  tend vers zéro :

$$T_{ij} = \lim_{\Delta S_j \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta F_i}{\Delta S_j} \right) \quad (\text{B.1})$$

Le tenseur des contraintes  $[T]$  est constitué de neuf composantes  $T_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ). Comme il s'agit d'un tenseur symétrique, c'est-à-dire que  $T_{ij} = T_{ji}$ , le nombre de composantes indépendantes est réduit à six (A-1) :

$$\begin{aligned} T_{11}, T_{22}, T_{33} &: \text{contraintes normales aux faces.} \\ T_{12}, T_{13}, T_{23} &: \text{contraintes tangentielles.} \end{aligned}$$

### B.2 Tenseur des déformations

#### B.2.1 Vecteur déplacement

La position d'un point matériel d'un solide non déformé est définie, à partir d'une origine  $O$ , par le vecteur  $\vec{x}$ . Après déformation, le point choisi est repéré par le vecteur  $\vec{x}'$  tel que :

$$\vec{x} = \vec{x} + \vec{U}$$

On appelle  $\vec{U}$  le vecteur déplacement.

### B.2.2 Déformation

Dans le cas d'un solide de forme quelconque soumis à des forces extérieures, il n'y a aucune raison pour que deux points, aussi voisins soient ils, se déplacent dans la même direction. Il apparaît des variations angulaires en plus des variations de longueur. On peut montrer (B-1) que dans le cas d'un solide quelconque et pour de petites déformations, les composantes  $S_{ij}$  du tenseur des déformations [S] s'écrivent :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.2})$$

[S] est un tenseur symétrique de rang deux :  $S_{ij} = S_{ji}$  et compare 6 termes indépendents, à l'instar du tenseur des contraintes.

## B.3 Relation entre contraintes et déformations

Pour déformer un solide, des actions extérieures sont nécessaires. Des tensions mécaniques apparaissent alors dans le solide, et tendent à le ramener dans son état de repos. Si le solide présente un comportement élastique, il retrouve son état initial lorsque les actions extérieures sont supprimées. Ce comportement élastique se traduit par une relation entre les contraintes  $T_{ij}$  et les déformations  $S_{kl}$ , appelée loi de Hooke :

$$T_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} S_{kl} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3$$

[C] est le tenseur des rigidités élastiques ( $\text{N.m}^{-2}$ )

Dans la suite on adoptera la notation :

$$T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (\text{B.3})$$

Les tenseurs [T] et [S] étant symétriques, on a :

$$C_{ijkl} = C_{jikl} \quad \text{et} \quad C_{ijkl} = C_{ijlk} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (\text{B.4})$$

De (B-2) et (B-3) il vient la relation entre les  $T_{ij}$  et les déplacements U :

$$T_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial U_l}{\partial x_k} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (\text{B.5})$$

Remarque : Il est possible de considérer un solide n'ayant pas un comportement purement élastique. Si l'on souhaite tenir compte de la viscosité de l'un des matériaux le tenseur  $[C]$  sera remplacé par  $[C']$ , en connaissant le tenseur de viscosité  $[\eta]$ .

$$\text{avec } C'_{ijkl} = C_{ijkl} + j \omega \eta_{ijkl} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (\text{B.6})$$

$[\eta]$  est le tenseur de viscosité ( $\text{Pa.s}^{-1}$ ) et  $\omega$  est la pulsation angulaire ( $\text{rad.s}^{-1}$ )

## B.4 Contraction des tenseurs

Du fait des relations de symétrie présentées précédemment, le nombre de composantes des tenseurs utilisés peut être réduit. Ainsi on posera :

$$C_{\alpha\beta} = C_{ijkl}$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  variant de 1 à 6 et correspondant respectivement à  $ij$  et  $kl$ , avec la notation :

$$\begin{aligned} (11) &\longrightarrow 1 & (22) &\longrightarrow 2 & (33) &\longrightarrow 3 \\ (23) = (32) &\longrightarrow 4 & (13) = (31) &\longrightarrow 5 & (12) = (21) &\longrightarrow 6 \end{aligned}$$

C'est la règle de compression d'indices dite des acousticiens.

La loi de Hooke (A-3) s'écrit alors :

$$T_{\alpha} = C_{\alpha\beta} S_{\beta}$$

## B.5 Analyse électroacoustique

### B.5.1 Propriété piézo-électrique d'un solide

La piézo-électricité est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une tension mécanique (effet direct) et de se déformer lorsqu'un champ électrique leur est appliqué (effet inverse).

Si un matériau piézo-électrique est soumis simultanément à un champ électrique (E) et à des déformations (S), la contrainte  $T_{ij}$  du matériau s'écrit :

$$T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} - e_{kij} E_k \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (\text{B.7})$$

$[e]$  est le tenseur de piézoélectricité ( $\text{C.m}^{-2}$ ) et  $[E]$  est le vecteur champ électrique ( $\text{V.m}^{-1}$ )

Le champ électrique  $E$  dérive d'un potentiel  $\varphi$  dans l'hypothèse quasi-statique adoptée pour cette étude :

$$E_k = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \quad k = 1, 2, 3 \quad (\text{B.8})$$

$\varphi$  est le potentiel électrique (V).

En tenant compte des symétries et on applique la règle de contraction on obtient :

$$T_{ij} = \frac{\partial (C_{ijkl} U_l + e_{kij} \varphi)}{\partial x_k} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (\text{B.9})$$

### B.5.2 Induction électrique

Le comportement diélectrique d'un matériau est caractérisé par la relation :

$$D_j = e_{jk} E_k + e_{jkl} S_{kl} \quad j, k, l = 1, 2, 3 \quad (\text{B.10})$$

C'est la définition du vecteur déplacement électrique. Le comportement diélectrique est donné par la loi de Poisson et les conditions aux limites associées.

## B.6 Calcul d'un paramètre en fonction de la coupe cristalline du substrat

Les données tensorielles mécaniques et électriques concernant les matériaux anisotropes et en particulier le quartz, ont des valeurs différentes en fonction de la direction angulaire considérée. Ainsi, dans notre cas, l'orientation cristalline du substrat (angle de coupe) et la direction de propagation seraient exprimées par les angles d'Euler,  $(\varphi, \theta, \psi)$ . Ces angles permettent d'effectuer un changement de repère à partir des axes cristallographiques pour connaître les caractéristiques de propagation dans le nouveau repère.

Soit  $[0, X, Y, Z]$  le repère cristallographique. L'utilisation des angles d'Euler consiste à effectuer les rotations suivantes (figure B.1) :

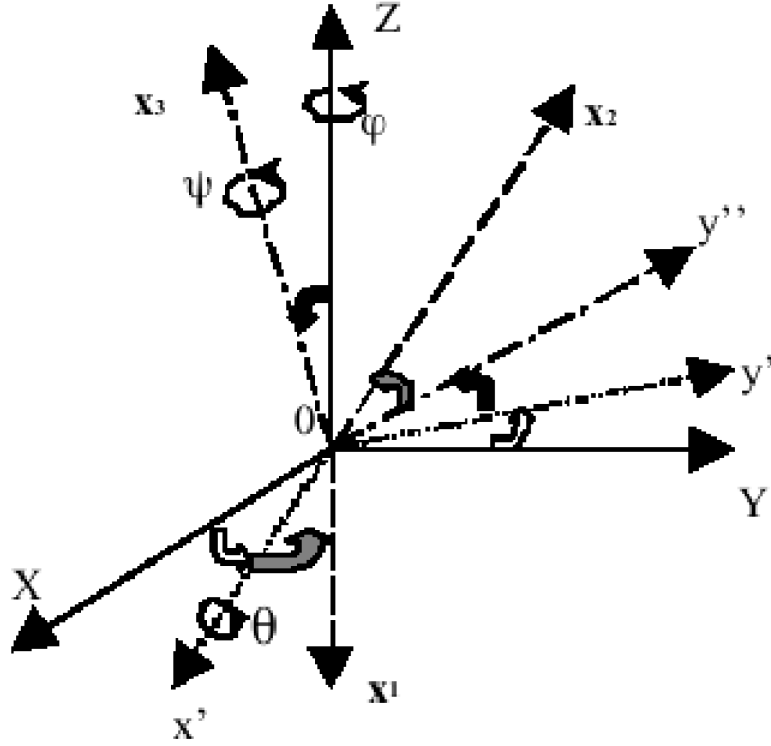


FIGURE B.1 – Changement de repère cristallographique en fonction des angles d'Euler

- une rotation de  $\varphi$  autour de  $[0, Z) \Rightarrow [0, x', y', Z)$ .
- une rotation de  $\theta$  autour de  $[0, Z) \Rightarrow [0, x', y'', Z)$ .
- une rotation de  $\psi$  autour de  $[0, Z) \Rightarrow [0, x', y'', Z)$ .

Dans nos simulations nous avons utilisé du quartz de coupe  $(0^\circ, \theta, 90^\circ)$ , qui permettent de générer des ondes transverses horizontales pures. Les valeurs des éléments des différents tenseurs sont déduits de celles dans le repère cristallographique, à partir des angles d'Euler, suivant les relations matricielles suivantes [A-2] :

$$\begin{bmatrix} C'_{ij} \end{bmatrix} = Q \begin{bmatrix} C_{ij} \end{bmatrix} Q^t \quad (\text{tenseur des constantes élastiques})$$

$$\begin{bmatrix} e'_{ij} \end{bmatrix} = R \begin{bmatrix} e_{ij} \end{bmatrix} Q^t \quad (\text{tenseur des constantes piézoélectriques})$$

$$\left[ \varepsilon'_{ij} \right] = R [\varepsilon_{ij}] R^t \quad (\text{tenseur des permittivités électriques})$$

avec :

$$Q = \begin{bmatrix} 0 & \cos^2\theta & \sin^2\theta & 2\cos\theta\sin\theta & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sin^2\theta & \cos^2\theta & -2\cos\theta\sin\theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & -\sin\theta\cos\theta & \sin\theta\cos\theta & \cos^2\theta - \sin^2\theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\sin\theta & -\cos\theta \end{bmatrix}$$

$$R = \begin{bmatrix} 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}$$

---

# Bibliographie

- [1] THE ROYAL SOCIETY : Nanoscience and nanotechnologies : opportunities and uncertainties. [http://www.nanotec.org.uk/report/Nano report 2004 fin.pdf](http://www.nanotec.org.uk/report/Nano%20report%202004%20fin.pdf).
- [2] PUBLICATIONS IRSST : Les nanoparticules : connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail. [http://www.irsst.qc.ca/fr/publicationirsst 100189.html](http://www.irsst.qc.ca/fr/publicationirsst/100189.html).
- [3] AGENCE FRANÇAISE DE SÉCURITÉ SANITAIRE DES ALIMENTS : Nanotechnologies et nanoparticules dans l'alimentation humaine et animale. <http://www.afssa.fr/Documents/RCCP-Ra-NanoAlimentation.pdf>.
- [4] C. LYONS et Lc. Jr. CLARK : Electrode system for continuous monitoring of cardiovascular surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 102:29, 1962.
- [5] S. J. UPDICKE et G. HICKS : Reagentless substrate analysis with immobilized enzymes. *Science*, 158:270, 1967.
- [6] B. B. HAAB, M. J. DUNHAM et O. P. BROWN : Protein microarrays for highly parallel detection and quantitation of specific proteins and antibodies in complex solution. *Genome biology*, 2:2, 2002.
- [7] B. T. HOUSEMAN et M. MRKSICH : Carbohydrate arrays for the evaluation of protein binding and enzymatic modification. *Chemistry and Biology*, 9:443, 2002.
- [8] G. MACBEATH et S. L. SCHREIBER : Printing proteins as microarrays for high-throughput function determination. *Science Magazine*, 289:1760, 2000.
- [9] H. ZHU, M. BILGIN, R. BANGHAM, D. HALL, A. CASAMAYOR, P. BERTONE, N. LAN, R. JANSEN, S. BIDLINGMAIER, T. HOUFEK, T. MITCHELL, P. MILLER, RA. DEAN, M. GERSTEIN et M. SNYDER : Global analysis of protein activities using proteome chips. *Science*, 5:2101, 2001.
- [10] B. J. PAWLEY : *Handbook of Biological Confocal Microscopy*. Springer, 1995.
- [11] D. W. LUBBERS et N. OPTIZ : Method and arrangement for measuring the concentration of gases. *Zeitschrift Für Naturforschung*, 30:532, 1975.



- 
- [12] C. STRIEBEL, A. BRECHT et G. GAUGLITZ : Characterization of biomembranes by spectral ellipsometry, surface plasmon resonance and interferometry with regard to biosensor application. *Biosensors and Bioelectronics*, 9:139, 1994.
- [13] M. J. SWANNA, L. L. PEELA, S. CARRINGTONA et N. J. FREEMAN : Dual-polarization interferometry : an analytical technique to measure changes in protein structure in real time, to determine the stoichiometry of binding events, and to differentiate between specific and nonspecific interactions. *Analytical Biochemistry*, 329:190, 2004.
- [14] C. NYLANDER et B. LIEDBERG : Gas detection by means of surface plasmons resonance. *Sensors and Actuators*, 3:79, 1982.
- [15] P. B. LUPPA, L. J. SOKOLL et D. W. CHAN : Immunosensors - principles and applications to clinical chemistry. *Clinica Chimica Acta*, 14:1, 2001.
- [16] D. R. THEVENOT, K. TOTH, R. A. DURST et G. S. WILSON : Electrochemical biosensors : recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics*, 16:121, 2001.
- [17] A. HELLER : Amperometric biosensors. *Current Opinion in Biotechnology*, 7:50, 1996.
- [18] J. JANATA : *Principles of Chemical Sensors*. Springer, 1989.
- [19] Matsushita LTD. : Quantitative determination of biochemicals with enzyme electrodes. Brevet n°59217152 (Japon), 1984.
- [20] J. HACCOUN : *Conception et étude d'un biocapteur enzymatique compact à lactate à base de polymère conducteur électronique*. Thèse de doctorat, Université Paris 7-Denis Diderot, 2004.
- [21] N. V. SHVEDENE : Ion-selective electrodes. *Journal of Chemical Education*, 5, 1999.
- [22] C. MACCÀ : Response time of ion-selective electrodes : Current usage versus IUPAC recommendations. *Analytica Chimica Acta*, 512:183, 2004.
- [23] P. BERGVELD : Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurement. *Biomedical Engineering, Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions*, 17:70, 1970.
- [24] M. J. SCHÖNING, R. KRAUSE, K. BLOCK, M. MUSAHMEHC, A. MULCHANDANI et J. WANG : A dual amperometric/potentiometric FIA-based biosensor for the distinctive detection of organophosphorus pesticides. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 95:291, 2003.

- [25] K. WAN, J. M. CHOVELON et N. JAFFREZIC-RENAULT : Enzyme-octadecylamine Langmuir-Blodgett membranes for ENFET biosensors. *Talanta*, 52:663, 2000.
- [26] P. CURIE et J. CURIE : Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1:1137, 1881.
- [27] V. RAIMBAULT : *Etude et développement d'un système microfluidique à ondes de Love dédié à la caractérisation de fluides complexes*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2008.
- [28] G. KOVACS et A. VENEMA : Theoretical comparison of sensitivities of acoustic shear wave modes for (bio)chemical sensing in liquids. *Applied Physics Letters*, 61:639, 1992.
- [29] M. WILCZEWSKI, A. Van der HEYDEN, O. RENAUDET, D. DUMY, L. COCHE-GUERENTE et P. LABBE : Promotion of sugar-lectin recognition through the multiple sugar presentation offered by regioselectively addressable functionalized templates (RAFT) : QCM-D and SPR study. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 6:1114, 2008.
- [30] J. MALMSTRÖM, H. AGHELI, P. KINGSHOTT et S. P. SUTHERLAND : Viscoelastic modeling of highly hydrated laminin layers at homogeneous and nanostructured surfaces : Quantification of protein layer properties using QCM-D and SPR. *Langmuir*, 23:9760, 2007.
- [31] A. GRANÉLI, M. EDVARDSSON et H. HÖÖK : QCM-D studies of attachment and differential spreading of preosteoblastic cells on Ta and Cr surfaces. *Biomaterials*, 27:1346, 2006.
- [32] F. HÖÖK, B. KASEMO, T. NYLANDER, C. FANT, K. SOTT et H. ELWING : Variations in coupled water, viscoelastic properties and film thickness of a Mefp-1 protein film during adsorption and cross-linking : a QCM-D, ellipsometry and SPR study. *Analytical Chemistry*, 73:5796, 2001.
- [33] G. SAUERBREY : Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 155:206, 1959.
- [34] M. KNUDSEN : The kinetic theory of gases. *Physical Review*, 40:13, 1934.
- [35] X CHU, Z. L. ZHAO, G. L. SHEN et R.Q. YU : QCM-D study of molecular conformational effects on protein - DNA interactions. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 214:696, 2005.

- 
- [36] S. KUROSAWA, M. NAKAMURA, J-W. PARK, H. AIZAWA, K. YAMADA et M. HIRATA : Evaluation of a high-affinity qcm immunosensor using antibody fragmentation and 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) polymer. *Biosensors and Bioelectronics*, 20:1134, 2004.
- [37] A. R. PATEL, B. A KERWIN et S. R KANAPURAM : Viscoelastic characterization of high concentration antibody formulations using quartz crystal microbalance with dissipation monitoring. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9:3108, 2009.
- [38] D. S. BALLANTINE, R. M. WHITE, S. J. MARTIN, A. J. RICCO, E. T. ZELLERS, G. C. FRYE et H. WOHLTJEN : *Acoustic Wave Biosensors : theory, design and physico-chemical application*. Academic Press, 1996.
- [39] L. FU, X. CHEN, J. HE, C. XIONG et H. MA : Study viscoelasticity of ultrathin poly(oligo(ethylene glycol) methacrylate) brushes by a quartz crystal microbalance with dissipation. *Langmuir*, 24:6100, 2008.
- [40] A. TLILI, M. A. JARBOUI, A. ABDELGHANI, D. H. FATHALLAH et M. A. MAREF : A novel silicon nitride biosensor for specific antibody-antigen interaction. *Materials Science and Engineering : C*, 25:490, 2005.
- [41] R. M. WHITE et F. W. VOLMER : Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves. *Applied Physics Letters*, 7:314, 1965.
- [42] LAWRENCE, W. B. : Seismic Waves and the Slinky : A Guide For Teachers. <http://web.ics.purdue.edu/braile/edumod/slinky/slinky.htm>.
- [43] S. W. WENZEL et R. M WHITE : Analytic comparison of the sensitivities of bulk-wave, surface-wave, and flexural plate-wave ultrasonic gravimetric sensor. *Applied Physics Letters*, 54:1976, 1989.
- [44] S. J. MARTIN et A. J. RICCO : Effective utilization of acoustic wave sensor responses : simultaneous measurement of velocity and attenuation. *Ultrasonics Symposium Proceedings, Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 1: 621, 1989.
- [45] W. D. BOWERS, R. L. CHUAN et T. M. DUONG : A 200 MHz surface acoustic wave resonator mass microbalance. *Review of scientific instruments*, 62:1624, 1991.
- [46] H. WOHLTJEN et R. DESSY : Surface acoustic wave probe for chemical analysis. *Analytical Chemistry*, 51:1458, 1979.
- [47] M. KUROSAWA, T. WATANABE, A. FUTAMI et T. HIGUCHI : Surface acoustic wave atomizer. *Sensors and Actuators A : Physical*, 50:69, 1995.

- [48] M. M. KUROSAWA, T. WATANABE, T. H. KUROSAWA, T. WATANABE et T. HIGUCHI : Surface acoustic wave atomizer with pumping effect. *Micro Electro Mechanical Systeme, Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions*, 113:25, 1995.
- [49] M. KUROSAWA, A. FUTAMI et T. HIGUCHI : Solid state sensors and actuators, institute of electrical and electronics engineers transactions. *Sensors and Actuators A : Physical*, 2:801, 1997.
- [50] A. SANO, Y. MATSUI et S. SHIOKAWA : New manipulator based on surface acoustic wave streaming. *Japan Journal Applied Physics*, 37:2979, 1998.
- [51] M. J. VELLEKOOP : Acoustic wave sensors and their technology. *Elsevier Science*, 36:7, 1998.
- [52] C. DEJOURS, D. REBIERE, J. PISTRE et M. SAVART : A shear-horizontal acoustic plate mode (SH-APM) sensor for biological media. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 27:452, 1999.
- [53] S. J. MARTIN, A. J. RICCO, C. G. FRYE et I. ADHIHETTY : Sensing in Liquids with SH Plate Mode Device. *Ultrasonics Symposium Proceedings, Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 607, 1988.
- [54] A. J. RICCO et S. J. MARTIN : Acoustic wave viscosity sensor. *Applied Physics Letters*, 50:1474, 1987.
- [55] D. KORSLUND et ANDLE : Online viscosity sensor meets petrochemical quality standards. *InTech*, 51:38, 2004.
- [56] J. V. MICHAEL : Acoustic wave sensors and their technology. *Ultrasonics*, 36:7, 1998.
- [57] K. K. ZADEH, A. TRINCHI, W. W. WLODARSKI et A. HOLLAND : A novel Love mode device based on a ZnO/ST- cut quartz crystal structure for sensing applications. *Sensors and Actuators*, 100:135, 2002.
- [58] G. KOVACS, G. W. LUBKING, M. J. VELLEKOOP et A. VENEMA : Love waves for (bio)chemical sensing in liquids. *Institute of Electrical and Electronics Engineers, Ultrasonics Symposium*, 1:281, 1992.
- [59] E. GIZELI, M. LILEY et C. L. LOWE : Detection of supported lipid layers by utilising the acoustic Love wave guide device : application to biosensors. *Sensors and Actuators*, 2:521, 1995.
- [60] E. GIZELI : Design considerations for the acoustic waveguide biosensor. *Smart Materials and Structures*, 6:700, 1997.

- 
- [61] T. WESSA, N. BARIE, M. RAPP et H. J. ACHE : Polyimide, a new shielding layer for sensor applications. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 53:63, 1998.
- [62] B. JAKOBY et J. M. VELLEKOOP : Viscosity sensing using a Love-wave device. *Sensors and Actuators A : Physical*, 68:275, 1998.
- [63] B. JAKOBY, A. VENEMA et J. M. VELLEKOOP : Design of Love wave sensor devices for the operation in liquid environments. *Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers Ultrasonics Symposium*, 1:375, 1997.
- [64] D. C. SCOTT, B. JAKOBY, A. BERTHOLD, V. K. VARADAN, V. V. VARADAN et M. J. VELLEKOOP : Micromachined wet cell for a Love-wave liquid sensor. *SPIE proceedings series*, 3328:194, 1998.
- [65] F. HERRMANN, D. HAHN et S. BÜTTGENBACH : Separate determination of liquid density and viscosity with sagittally corrugated Love-mode sensors. *Sensors and Actuators A : Physical*, 78:99, 1999.
- [66] D. REBIÈRE : *Capteurs à ondes acoustiques de surface - Application à la détection des gaz*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1992.
- [67] C. ZIMMERMANN : *Conception, réalisation et étude de micro-capteurs à ondes de Love pour application en milieux gazeux. Cas de la détection de composés organophosphorés*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2002.
- [68] O. TAMARIN : *Étude de capteurs à ondes de Love pour applications en milieu liquide : Cas de la détection de bactériophages en temps réel*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2002.
- [69] O. TAMARIN, S. COMEAU, C. DEJOURS, D. MOYNET, D. REBIDRE, J. BEZIAN et J. PISTRE : Real time device for biosensing : design of a bacteriophage model using Love acoustic waves. *Biosensors and Bioelectronics*, 18:755, 2003.
- [70] L. KERSTIN, B. GUIDO, V. ACHIM, G. REINER et M. RAPP : Integration of a surface acoustic wave biosensor in a microfluidic polymer chip. *Biosensors and Bioelectronics*, 22:227, 2006.
- [71] L. FRANCIS : *Thin film acoustic waveguides and resonators for gravimetric sensing applications in liquid*. Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain, 2006.
- [72] I. STOYANOV, M. TEWES, M. KOCH et M. LOHNDOR : Microfluidic devices with integrated active valve based on thermoplastic elastomers. *Microelectronic Engineering*, 83:1681, 2006.
- [73] M. PRÜFUNG : *Development of modular microfluidic devices for bioanalytical sensors*. Thèse de doctorat, Universität Karlsruhe, 2006.

- [74] M. D. SCHLENSOG, T. M. A. GRONEWOLD, M. TEWES, M. FAMULOK et E. QUANDT : A Love-wave biosensor using nucleic acids as ligands. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 101:308, 2004.
- [75] T. M. A. GRONEWOLD, U. SCHLECHT et E. QUANDT : Analysis of proteolytic degradation of a crude protein mixture using a surface acoustic wave sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 22:2360, 2007.
- [76] V. RAIMBAULT, D. REBIERE, C. DEJOURS, M. GUIRADEL et V. CONDERA : Acoustic Love wave platform with PDMS microfluidic chip. *Sensors and Actuators A : Physical*, 142:160, 2008.
- [77] K. MITSAKAKIS, A. TSEREPI et E. GIZELI : Integration of microfluidics with a Love wave sensor for the fabrication of a multi-sample analytical microdevice. *Microelectromechanical systems*, 17:1010, 2008.
- [78] M. FELDMANN et J. HENNAF : *Traitement du signal par ondes élastiques de surface*. 1986.
- [79] F. HERMANN, M. WEIHNACHT et S. BÜTTGENBACH : Properties of sensors based on shear-horizontal surface acoustic waves in LiTaO<sub>3</sub>/ SiO<sub>2</sub> and quartz / SiO<sub>2</sub> structures. *Institute of Electrical and Electronics Engineers International, Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 48:268, 2001.
- [80] G. S. KINO : *Acoustic waves, devices, imaging and analog signal processing*. Englewood Cliffs, New jersey, 1987.
- [81] J. MAX : *Méthodes et techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques*. 1985.
- [82] M. WILM : *Étude et réalisation de transducteurs composites pour l'imagerie acoustique et le contrôle non destructif*. Thèse de doctorat, Université de Franche Comté, 2004.
- [83] M. HERVÉ : *Transformation de Fourier et distributions*. 1993.
- [84] L. BRILLOUIN : *Wave Propagation in Periodic Structures*. Dover Publications Inc, 1953.
- [85] V. P. PLESSKY et T. THORVALDSSON : Rayleigh waves and Leaky waves in periodic systems of electrodes : Periodic Green's function analysis. *Ultrasonics Symposium. Proceedings. Institute of Electrical and Electronics Engineers International*, 28:1317, 1992.
- [86] Y. ZHANG, J. DESBOIS et L. BOYER : Characteristic parameters of surface acoustic waves in a periodic metal grating on a piezoelectric substrate. *In-*

- stitute of Electrical and Electronics Engineers International Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 40:183, 1993.
- [87] J. DESBOIS : Matrice mixte et pseudo-modes. Thomson Microsonics, Rapport interne.
  - [88] S. BALLANDRAS, V. LAUDE, A. REINHARDT, M. WILM, R. LARDAT, W. STEICHEN et T. PASTUREAUD : Optimisation and improved convergence of coupled finite element/boundary element analyses. *Ultrasonics Symposium. Proceedings. Institute of Electrical and Electronics Engineers International*, 1:679, 2005.
  - [89] S. BALLANDRAS, A. REINHARDT, A. KHELIF, M. WILM, V. LAUDE, W. DANNIAU et V. BLONDEAU-PATISSIER : Theoretical analysis of damping effects of guided elastic waves at solid/fluid interfaces. *Journal of Applied Physics*, 5:545, 2006.
  - [90] Y. FUSERO : *Etude théorique et expérimentale de la dispositifs à ondes de surface à haute vitesse et fort couplage : application aux filtres télécom haute fréquence*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2001.
  - [91] S. BALLANDRAS et J. M. FRIEDT : Simulation de la sensibilité des résonateurs à ondes de volume micro-usinés pour les applications de capteurs en milieux liquides. Rapport DEDIM, 2005.
  - [92] A. REINHARDT : *Simulation, conception et réalisation de filtres à ondes de volume dans des couches minces piézoélectriques*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2005.
  - [93] P. VENTURA, J. M. HODÉ, J. DESBOIS et M. SOLAL : Combined FEM and Green's function analysis of periodic SAW structure, application to the calculation of reflection and scattering parameters. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, Institute of Electrical and Electronics Engineers International Transactions*, 48:1259, 2001.
  - [94] T. PASTUREAUD : *Étude de nouvelles structures pour la conception et la fabrication de filtres à ondes acoustiques guidées haute fréquence*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2002.
  - [95] C. CAMPBELL : *Surface Acoustic Wave Devices for Mobile and Wireless Communications*. Application of Modern Acoustics, 1998.
  - [96] D. S. BALLANTINE, R. M. WHITE, S. J. MARTIN, A. J. RICCO, E. T. ZELLARS, G. C. FRYE et H. WOHLTJEN : *Acoustic wave sensors, theory, design and physico-chemical applications*. Elsevier, 1997.

- [97] S. DATTA : *Surface acoustic wave devices*. Prentice Hall, 1986.
- [98] D. K. FREDERICK et A. B. CARLSON : *Linear systems in communication and control*. John Wiley and Sons, 1971.
- [99] D. ROYER et E. DIEULESAINT : *Ondes élastiques dans les solides, tome-1 : Propagation libre et guidée - tome 2 : Génération, interaction acousto-optique, application*. Dunod, 1996.
- [100] L. EL FISSI, J.-M. FRIEDT, S. BALLANDRAS, L. ROBERT et F. CHERIOUX : Acoustic characterization of thin polymer layers for Love mode surface acoustic waveguide. *Frequency Control Symposium, Institute of Electrical and Electronics Engineers International Transactions on Ultrasonics*, 1075:711, 2008.
- [101] J.-M. FRIEDT, L. EL FISSI, F. CHERIOUX, B. GUICHARDAZ, V. BLONDEAU-PATISSIER et S. BALLANDRAS : Design and use of wafer level fluidic packaging for surface acoustic wave sensors. *Frequency Control Symposium, Institute of Electrical and Electronics Engineers International Transactions on Ultrasonic*, 978:369, 2007.
- [102] J.-M. FRIEDT : Électronique d'interrogation des capteurs à ondes de surface. 2006.
- [103] J.-M. FRIEDT, K.H. CHOI, F. FREDERIX et A. J. CAMPITELLI : Combined surface acoustic wave and surface plasmon resonance measurement of collagen and fibrinogen layers. *Biological Physics*, 130:50, 2003.
- [104] J.-M. FRIEDT, K. H. CHOI, F. FREDERIX et A. CAMPITELLI : Simultaneous atomic force microscope and quartz crystal microbalance measurements : Methodology validation using electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 150:229, 2003.
- [105] <http://web.mit.edu/course/3/3.11/www/modules/props.pdf>.
- [106] P. A. SOPADE, P. HALLEY, B. BHANDARIA, B. and Arcya, C. DOEBLERB et N. CAFFINA : Application of the Williams–Landel–Ferry model to the viscosity–temperature relationship of australian honeys. *Science Direct*, 33:4983, 2002.
- [107] G. S. GOODMAN : *Handbook of thermoset plastics*. William Andrew, 1986.
- [108] G. MAY : *Epoxy resins : chemistry and technology*. Watsonville, California : Marcel Dekker, Inc., 1988.
- [109] H. LEE et K. NEVILLE : *Handbook of epoxy resins*. McGraw-Hill, 1967.
- [110] J. V. CRIVELLO : Photocurable compositions containing group via aromatic onium salts. Brevet n°4058401 (États-Unis), 1977.



- 
- [111] S. SCHLESINGER : Epoxy photopolymer duplicating stencil. Brevet n°3826650 (États-Unis).
- [112] W. S. DEFOREST : *Photoresist : materials and processes*. McGraw-Hill, 1975.
- [113] S. P. PAPPAS : *UV curing : science and technology*. Technology Marketing Corp, 1980.
- [114] J. D. GELORME, R. J. COX et S. A. R. GUTTERIEZ : Photoresist composition and printed circuit boards and packages made therewith. Brevet n°4882245 (États-Unis), 1989.
- [115] R. A. DAY, J. D. GELORME et D. A. RUSSELL : Composition for photo imaging. Brevet n°5026624 (États-Unis), 1991.
- [116] N.C. LABIANCA, J. D. GELORME et K.Y. LEE : High aspect ratio optical resist chemistry for mems applications. *Electrochemical Society Proceedings*, 95:18, 1995.
- [117] K. L. LEE, N. LABIANCA et S. A. RISHTON : Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 3:3012, 1995.
- [118] L. DELLMANN, S. ROTH et C. BEURET : Fabrication process of high aspect ratio elastic structures for piezoelectric motor applications. *Sensors and actuators A : Physical*, 70:42, 1997.
- [119] M. DESPONT, H. LORENZ et N. FAHRNI : Ultrathick, negative-tone near-UV photoresist for MEMS applications. *Institute of Electrical and Electronics Engineers International Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 1:44, 1997.
- [120] A. L. BOGDANOV et S. S. PEREDKOV : Use of SU-8 photoresist for very high aspect ratio X-ray lithography. *Microelectronic Engineering*, 53:493, 2000.
- [121] H. LORENZ, M. DESPONT et N. FAHRNI : EPON SU-8 : a low-cost negative resist for MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 7:121, 1997.
- [122] K. GEOFFREY, F MARK, P. ABEL, A. FLEISCHMAN, R. SHUVO, C. ZORMAN, J. MORAN et J. MELZET : Evaluation of mems materials of construction for implantable medical devices. *Biomaterials*, 23:2737, 2002.
- [123] N. BAO, Q. ZHANG, J. J. XU et H. Y. CHEN : UV-LIGA process for high aspect ratio structure using stress barrier and C-shaped etch hole. *Sensors and Actuators*, 84:242, 2000.

- [124] L. EL FISSI : Procédé de fabrication en vue d'une industrialisation d'un capteur à ondes de surface en milieu liquide. 2006. Rapport de Stage de Fin d'Études.
- [125] K. MITSAKAKIS, A. TSEREPI et E. GIZELI : SAW device integrated with microfluidics for array-type biosensing. *Microelectronic Engineering*, 86:1416, 2009.
- [126] A. P. SUDARSAN et V. M. UGAZ : Printed circuit technology for fabrication of plastic-based microfluidic devices,. *Analytical Chemistry*, 76:3229, 2004.
- [127] N. BAO, Q. ZHANG, J. J. XU et H. Y. CHEN : Fabrication of poly(dimethylsiloxane) microfluidic system based on masters directly printed with an office laser printer. *Journal of Chromatography A*, 270:1089, 2005.
- [128] A. H. HYNES, H. ASHRAF, J. K. BHARDWAJ, J. HOPKINGS, I. JOHNSTON et J. N. SHEPHERD : Recent advances in silicon etching for mems using the ase process. 74:1, 1999.
- [129] K. BHARDWAJ et H ASHRAF : Advances silicon etching using high density plasmas. 2639:224, 1995.
- [130] C. S. EFFENHAUSER, G. J. M. BRUIN, A. PAULUS et M. EHRAT : Integrated Capillary Electrophoresis on Flexible Silicone Microdevices : Analysis of DNA Restriction Fragments and Detection of Single DNA Molecules on Microchips. *Analytical Chemistry*, 69:3451, 1997.
- [131] D. JUNCKER, H. SCHMID, A. BERNARD, I. CAELEN, B. MICHEL, N. de ROOIJ et E. DELAMARCHE : Soft and rigid two-level microfluidic networks for patterning surfaces. *Micromechanics and Microengineering*, 11:532, 2001.
- [132] D. ARMANI et C. LIU : Reconfigurable fluid circuits by PDMS elastomer micromachining. *Micro Electro Mechanical Systems*, 16:222, 1999.
- [133] D. C. DUFFY, J. C. McDONALD, O. J. A. SCHUELLER et G. M. WHITESIDES : Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Analytical Chemistry*, 23:4974, 1998.
- [134] P. HOLGERSON, D. S. SUTHERLAND, B. KASEMO et D. CHAKAROV : Patterning and modification of PDMS surface through laser micromachining of silicon masters and molding. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 81:51, 2005.
- [135] V BLONDEAU-PATISSIER, C. ELIE-CAILLE, L. EL FISSI, J.-M. FRIEDT et S. BALLANDRAS : Monitoring bio-molecular vesicle interactions in liquid using Love-wave sensors. *Procedia Chemistry, Eurosensors*, 1:1075, 2009.

- 
- [136] A. R. GUERREIRO, I. CHIANELLA, E. PILETSKA, M. J. WHITCOMBE et S. A. PILETSKY : Selection of imprinted nanoparticles by affinity chromatography. *Biosensors and Bioelectronics*, 24:2740, 2009.
- [137] F. PORTA, Z. KREPETIC, L. PRATI, A. GAISSI et G. SCARI : Gold-Ligand Interaction Studies of Water-Soluble Aminoalcohol Capped Gold Nanoparticles by NMR. *American Chemical*, 24:2740, 2008.
- [138] V. SOKOLOVAND, M. FOLLEN, J. AARON, I. PAVLOA, A. MALPICA, R. LOTAN et R. RICHARDS-KORTUM : Real-time vital optical imaging of precancer using anti-epidermal growth factor receptor antibodies conjugated to gold nanoparticles. *Cancer Research*, 136:1999, 2003.
- [139] F. FREDERIX, J.-M. FRIEDT, K.-H. CHOI, W. LAUREYN, A. CAMPITELLI, D. MONDELAERS, G. MAES et G. BORGHIS : Biosensing based on light absorption of nanoscaled gold and silver particles. *Analytical Chemistry*, 75:6894, 2003.
- [140] S. L. LEIBOFF : Colloidal gold : A method for the preparation of colloidal gold for the lange test on cerebrospinal fluid. *Arch Derm Syphilol*, 17:380, 1928.
- [141] M. FARADAY : The bakerian lecture : Experimental relations of gold (and other metals) to lightphil. *Micron*, 27:157, 1996.
- [142] J. A COPLAND, M. EGHTEHARI, V. L POPOV, N. KOTOV, N. MAMEDOVA, M. MOTAMEDI et A. A. ORAEVSKY : Improved immuno double labelling for cell and structural biology. *Micron*, 147:145, 1857.
- [143] B. KOECK et K. R. LEONARD : Bioconjugated gold nanoparticles as a molecular based contrast agent : Implications for imaging of deep tumors using optoacoustic tomography. *Molecular Imaging and Biology*, 6:341, 2004.
- [144] E. E. CONNOR, J. MWAMUKA, A. GOLE, C. MURPHY et M. D. WYATT : Gold nanoparticles are taken up by human cells but do not cause acute cytotoxicity. *Materials Science*, 3:325, 2005.
- [145] K. EUGENII et I. WILLNER : Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems : Synthesis, properties, and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 43:6042, 2004.
- [146] K MOSBACH : *Methods in Enzymology : Immobilized Enzymes*. Academic Press, 1976.
- [147] L. EL FISSI, J.-M. FRIEDT et S. BALLANDRAS : Modeling the RF acoustic behavior of Love-wave sensors loaded with organic layers. *Proceeding Ultrasonics Symposium, Institute of Electrical and Electronics Engineers International Transactions on Ultrasonic*, 3:484, 2007.

# THÈSE

présentée à

L'UFR DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

**GRADE DE DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ  
spécialité Sciences Pour l'Ingénieur**

**Détection et mesure de nanoparticules pour les  
applications de capteurs en milieu liquide**

par

**Lamia EL FISSI**

**Soutenue le 11 Décembre 09 devant la commission d'examen :**

**Directeur de thèse  
Co-directeurs**

S. BALLANDRAS  
F. CHÉRIOUX  
J.-M. FRIEDT

Directeur de recherche CNRS, Institut FEMTO-ST, Besançon  
Chargé de Recherche CNRS, Institut FEMTO-ST, Besançon  
Ingénieur de Recherche Sensor, Besançon

**Rapporteurs**

L. FRANCIS  
D. REBIÈRE

Professeur à l'université catholique de Louvain, Louvain  
Professeur à l'université Bordeaux 1, Bordeaux

**Examineurs**

B. DULMET  
G. HEIDER  
F. SARRY

Professeur à l'ENSMM, Besançon  
Président Directeur Général Sensor, Sophia Antipolis  
Maître de Conférences au LPMI, Nancy